VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE

SBORNÍK PŘÍSPĚVKŮ z **SVK 2023** na FTOP

EDITOŘI

doc. RNDr. Jana Říhová Ambrožová, Ph.D.

Ing. Alice Vagenknechtová, Ph.D.

PRAHA 2023

Sborník byl vydán u příležitosti Studentské vědecké konference (SVK) konané dne 23. 11. 2023 na Fakultě technologie ochrany prostředí (FTOP).

Všechny prezentované vědecké práce studentů jsou součástí tohoto sborníku.

Na sestavení sborníku se podíleli ústavní koordinátoři SVK na FTOP:

Ústav 215 – Ing. Jiří Kroufek, Ph.D. (jiri.kroufek@vscht.cz)

Ústav 216 – Ing. Alice Vagenknechtová, Ph.D. (alice.vagenknechtova@vscht.cz)

Ústav 217 – doc. RNDr. Jana Říhová Ambrožová, Ph.D. (jana.ambrozova@vscht.cz)

Ústav 218 – Ing. Hana Juklíčková (hana.juklickova@vscht.cz)

Ústav 240 – Ing. Veronika Rippelová, Ph.D. (veronika.rippelova@vscht.cz)

Ústav 241 – Ing. Eliška Purkarová, Ph.D. (eliska.purkarova@vscht.cz)

Ústav 504 – UC Litvínov – Ing. Zdeňka Pelešková (zdenka.peleskova@vscht.cz)

Za obsah článků odpovídají jejich autoři a spoluautoři, nikoliv vydavatel.

© VŠCHT Praha, 2023

ISBN 978-80-7592-238-0 (pdf)
ISBN 978-80-7592-239-7 (brož.)

OBSAH

Ústav technologie ropy a alternativních paliv

Michal Dragoun: 5
Porovnání požadavků na kvalitu suroviny pro hydrokrakování na pevném katalytickém loži a fluidní katalytické krakování
Stanislav Erhart: 7
Analýza chemického složení bio-olejů z pyrolýzy celulózy, hemicelulózy a lignin
Petra Chládek: 9
Katalytická konverze CO_2 na CO
Matěj Mašín: 11
Požárně-technické charakteristiky zemního plynu s příměsí vodíku
Patrik Rous: 13
Izomerace C5 a C6 n-alkanů s využitím katalyzátoru Pt/znělec
Jaroslav Šajgal: 15
Využití analytických metod pro řízení jednotky atmosférické destilace ropy
Michal Šiman: 17
Stanovení obsahu karbonylů v bio-olejích z biomasy obsahující významné množství dusíku

Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší

Jan Vojnik: 19
Automatizovaný systém vzorkování dřevní štěpky
Daniel Vízner: 21
Porovnání impregnovaných silikagelů
Tereza Kochová: 23
Pyrolýza vybraných odpadních materiálů pro jejich energetické a materiálové využití
Dorin Manto: 25
Bioplyn versus SOFC
Jan Drábek: 27
Zachytávání atmosférického CO_2 sorpčními materiály
Jiří Zlámal: 29
Porovnávání sorpčních kapacit oxidu uhličitého u vybraných porézních materiálů
Adam Vojtovič: 31
Syntéza a testování katalyzátorů na bázi MoO_3
Vojtěch Mohelník: 33
Vliv teploty sušení na analýzu palivářské dřevní štěpky
Gleb Petrenko: 35
Pyrolýza odpadních plastů s využitím získaných produktových frakcí

Ústav technologie vody a prostředí

Tomáš Zetek: 37
Faktory ovlivňující adsorpci pesticidních látek na GAU
Jakub Sochor: 39
Adsorpce aminokyseliny fenylalaninu produkovaného fytoplanktonem na aktivním uhlí při úpravě pitné vody
Katarína Hanusová: 41
Sledování genů antibiotické rezistence v šedé vodě
Eva Svárovská: 43
Udržitelnost kvality vody v chladících systémech
Kateřina Hlaváčková: 45
Technologie likvidace zaolejovaných vod z průmyslového areálu

Adriana Hačková: 47
Anammox bakterie jako nástroj pro energeticky šetrné odstraňování dusíku z odpadních vod a produkci cenných lipidů
Kateřina Vokurková: 49
Snížení koncentrace fosforu v povrchových vodách pomocí tuhých sorbentů
Linda Herbríková: 51
Vliv PUR pěn na charakter a složení aktivovaného kalu
Barbora Stiborová: 53
Využití biodegradabilních polyurethanových pěn k intenzifikaci nitrifikace na čistírnách odpadních vod
Adéla Vykydalová: 55
Použití recyklační membránové technologie pro průmyslové vody
Tereza Wasniowska: 57
Stanovení aniontů v odpadních vodách z výroby buničiny
Ondřej Veselý: 59
Biomethanizace CO_2 z bioplynu v technologickém uspořádání in-situ

Ústav energetiky

Claudia Bartošová: 61
Chování slitin a ocelí ve vysokoteplotních prostředích
Eva Bažantová: 63
Studium kinetiky koroze slitiny 800H v superkritické vodě
Kryštof Frank: 65
Analýza korozních vrstev ZrO2 Ramanovou spektrometrií
Adéla Plachá: 67
Sorpce fosforečnanů z vodných roztoků pomocí aktivované aluminy KA 402
Viachaslau Radzeuski: 69
Studium korozního chování Fe-Cr-Ni slitin v superkritické vodě pomocí in-situ elektrochemických technik
Petr Čech: 71
Studium korozního chování slitiny 310S-AFA v superkritické vodě
Stella Špirochová: 73
Porovnání obsahu síry v produktech termochemického zpracování čistírenských kalů

Ústav chemie ochrany prostředí a Ústav udržitelnosti a produktové ekologie

Nikola Němcová: 75
Degradace UV filtrů benzofenonového typu ve vodném roztoku za použití železem aktivovaného peroxodisíranu
Richard Kostrakiewicz: 77
Studium interakcí peroxodisíranu s horninovým prostředím v rámci ISCO
Eliška Bradová: 79
Analýza materiálových toků z linky pro recyklaci solárních panelů
Andrey Bulkin: 81
Analysis of gypsum drywall residue for applications as soil amendment
Magdaléna Dibdiaková: 83
Enviromentálne hodnotenie stavebných materiálov a odpadov pomocou kontaktných testov
Hana Moravcová: 85
Vliv přídavku živin do výluhů na biodostupnost prvků a ekotoxicitu
Iveta Hrdá: 87
Analýza environmentálních dopadů energetických mixů metodou LCA
Martina Hájková: 89
Analýza materiálových toků odpadních mobilních telefonů v kontextu cirkulární ekonomiky

POROVNÁNÍ POŽADAVKŮ NA KVALITU SUROVINY PRO HYDROKRAKOVÁNÍ NA PEVNÉM KATALYTICKÉM LOŽI A FLUIDNÍ KATALYTICKÉ KRAKOVÁNÍ

Bc. Michal Dragoun, Ing. Bc. Hugo Kittel, CSc., MBA
Ústav technologie ropy a alternativních paliv, e-mail: dragouni@vscht.cz

Klíčová slova: fluidní katalytické krakování; katalytické hydrokrakování; vakuový destilát; destilační zbytek; štěpný proces

Úvod

Katalytické hydrokrakování (HC) a fluidní katalytické krakování (FCC) jsou v současnosti nejrozšířenější a nejflexibilnější procesy štěpení těžkých a zbytkových ropných frakcí. Pro oba zmíněné procesy je studium vlastností surovin a znalost jejich vlivu na výkon procesů klíčová pro řešení provozních problémů a optimalizaci provozu průmyslových jednotek. Základními charakteristikami surovin jsou jejich skupinové a frakční složení, obsah síry, dusíku a kovů [1, 2, 3]. Na jednotkách HC dochází zároveň k hydrogenaci a ke štěpení, katalyzátor je tedy bifunkční. Hydrogenační reakce zajišťují sulfidy kovů (Mo, Co, W, Ni), které jsou naneseny na nosiči. Nosičem je pak kyselý krakovací hlinito-křemičitanový katalyzátor. Kritickými parametry pro jednotky HC jsou obsah kovů a obsah dusíku v surovině. Jak kovy, tak dusík působí na bifunkční hydrokrakovací katalyzátor jako katalytické jedy. Produkty jsou odsířené a denitrifikované nasycené uhlovodíky. Hlavními produkty jsou většinou střední destiláty vhodné jako komponenty pro motorovou naftu díky vysokému cetanovému číslu [1, 3, 4]. Na jednotkách FCC dochází ke štěpení delších uhlíkových řetězců na kyselém hlinito-křemičitanovém katalyzátoru. Kritickými parametry pro jednotky FCC jsou karbonizační zbytek (MCRT), obsah síry, obsah kovů a skupinové složení. Síra přechází do produktů, kde je velmi nežádoucí. Kovy se usazují na povrchu katalyzátoru a nevratně mění jeho funkci. Z karbonizačního zbytku a skupinového složení lze odvodit míru tvorby koksu na povrchu katalyzátoru, koks dočasně deaktivuje katalyzátor, který se musí kontinuálně regenerovat. Pro správnou funkci regenerátoru katalyzátoru musí být tvorba koksu v mezích podle návrhu jednotky. Produkty jsou typicky nenasycené uhlovodíky obsahující část heteroatomů z původní suroviny. Hlavními produkty jednotek FCC jsou benzíny s vysokým oktanovým číslem a plynné produkty vhodné k petrochemickému zpracování [3, 4, 5]. Parametry a požadavky na kvalitu surovin pro konkrétní jednotku jsou ovlivněny vlastnostmi zpracovávané ropy, návrhem štěpné jednotky a designem celé rafinerie [1, 3]. Cílem práce byla detailní analýza a porovnání kvality surovin dvou technologicky odlišných technologií FCC a HC provozovaných jedním vlastníkem a následné posouzení a diskuse záměny poolu surovin využívaného pro obě technologie, jako způsobu řízení výtěžků klíčových produktů rafinerie, automobilového benzínu a motorové nafty.

Použité metody

Posuzovaná jednotka HC je jednostupňový proces s recyklem destilačního zbytku v licenci UNOCAL/UOP, zprovozněný roku 1988. Po intenzifikacích z let 1998 a 2007 má aktuální kapacitu 3840 $t \cdot d^{-1}$. V rafinerii zpracovávající primárně ropu REB. Jednotka zpracovává primární vakuové destiláty (VD) a vakuové destiláty z visbreakingu (VD-VBU) V době odběru vzorku byla jednotka zatížena na 94 % své kapacity a nástřik sestával z VD, VD-VBU a lehkého topného oleje v poměru 54:9:37 hm. Posuzovaná jednotka FCC je licencovaná UOP s kapacitou 3800 $t \cdot d^{-1}$ a byla uvedena do provozu v roce 2001 v rafinerii zpracovávající primárně ropu Azeri light. Jednotka zpracovává primární atmosférický destilační zbytek (ADZ), vakuový destilát, případně hydrokrakovaný vakuový destilát (HCVD) dodaný z jiné rafinerie. V době odběru vzorku byla jednotka zatížena na 80 % své kapacity a zpracovávala směs ADZ a HCVD v poměru 85:15 hm. Oba vzorky zpracovávaných surovin na štěpných jednotkách FCC a HC byly hodnoceny řadou analytických metod dle příslušných norem.

Výsledky

Základní výsledky analýz viz Tab. 1, výsledky skupinového složení analýzou SARA viz Obr. 1, destilační křivky získané metodou simulované destilace viz Obr. 2 a zjištěný obsah kovů viz Tab. 2. Ze srovnání výtěžků hlavních produktů je patrné, že jednotka HC je určena primárně k produkci složek motorové nafty, jednotka FCC pak produkuje primárně frakci benzínovou. Z výsledků analýz je patrný rozdílný

charakter obou vzorků i jejich původ v odlišných ropách. Zatímco rafinerie s jednotkou HC zpracovávala v době odběru vzorku 100% ropu REB, rafinerie s jednotkou FCC zpracovávala Azeri light ve směsi s ropou CPC (poměr 75:25 obj.). Výskyt kovů, pryskyřic a asfaltenů spolu s nedokončenou destilační křivkou jsou typickými znaky ropných zbytků, zatímco minimální výskyt kovů, pryskyřic i asfaltenů a plochá destilační křivka jsou typickými znaky vakuových destilátů.

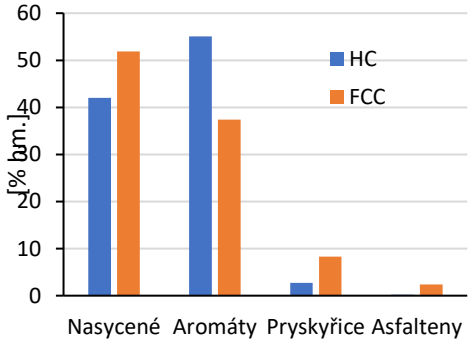
Tabulka 1: Výsledky analýz vzorků suroviny a porovnání výtěžku produktů FCC a HC

Parametr	Jednotky	HC	FCC	Srovnání výtěžků	HC (% hm.)	FCC (% hm.)
Hustota, 15 °C	[kg/m^3]	913,7	914,3	Plyny	5,3	25,6
Viskozita, 100 °C	[mm2/s]	5,71	14,2	Benzín	24,5	49,5
Bod tuhnutí (PP)	[°C]	37	33	střední destilát	32,4	9,9
MCRT	[% hm.]	0,2	3,41			
Obsah síry	[% hm.]	1,73	0,35			
Obsah dusíku	[% hm.]	0,04	0,16			
Barva		7,8	>9			

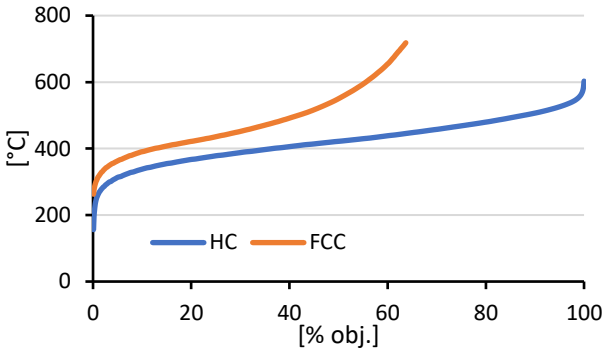
Tabulka 2: Výsledky analýzy obsahu kovů

[mg/kg]	Al	Ca	Mg	Zn	V	Na	Ni	Fe	Mo	Ba	Mn	Si
HC	x	0,4	x	x	0,27	0,18	0,09	0,31	x	x	x	x
FCC	1,17	2,31	0,22	0,57	6,09	0,4	6,45	9,09	0,18	0,32	0,1	0,26

x = kov nebyl ve vzorku detekován



Obr. 1: Skupinové složení vzorků



Obr. 2: Destilační křivky simulované destilace

Závěry a diskuse

Na základě literární rešerše byly vybrány důležité kvalitativní vlastnosti surovin pro HC a FCC, tyto vlastnosti byly analyzovány u reálných surovin z provozovaných jednotek FCC a HC a výsledky analýz byly porovnány. Na základě výsledků lze konstatovat, že tyto suroviny jsou záměnné jen v omezené míře. Surovinu pro jednotku HC by bylo pravděpodobně možné koprocesovat ve směsi se standardní surovinou na jednotce FCC. Hlavní problém by představoval vysoký obsah síry v této surovině. Zpracování suroviny pro jednotku FCC na jednotce HC nelze doporučit, z důvodu vysokého obsahu kovů, pryskyřic a asfaltenů. Tento výzkum by bylo užitečné rozšířit na jednotlivé frakce surovinového poolu obou technologií.

Literatura

1. Blažek, J. a V. Rábl, Základy zpracování a využití ropy. 2006, Praha: VŠCHT.
2. Kittel H., Pelant P.: "Hydrocracking versus Fluid Catalytic Cracking for production of clean fuels". CHISA 2004, Praha 2004-08-24&28, Symposium on progress in chemical technology and product engineering, lecture J3.1.
3. Blažek, Josef. *Technologie ropy I.* Praha, 2021. Přednáška. VŠCHT Praha. Část 6. a 7. Katalytické krakování a hydrokrakování vysokovroucích ropných frakcí.
4. Speight, J.G., The chemistry and technology of petroleum. 4th ed. 2006, Boca Raton: CRC Press.
5. Catalytic Cracking: Fluid Catalytic Cracking And Hydrocracking. 2023-11-22, online: https://www.academia.edu/34946550/Catalytic_Cracking_Fluid_Catalytic_Cracking_And_Hydrocracking.

ANALÝZA CHEMICKÉHO SLOŽENÍ BIO-OLEJŮ Z PYROLÝZY CELULÓZY, HEMICELULÓZY A LIGNINU

Bc. Stanislav Erhart, Ing. Martin Staš, Ph.D.
Ústav technologie ropy a alternativních paliv, e-mail: erharts@vscht.cz

Klíčová slova: biomasa; pyrolýza; celulóza; hemicelulóza; lignin; pyrolýzní bio-olej; analýza

Úvod

Celosvětová spotřeba energie je vázána především na fosilní zdroje. V rámci snah o udržitelný rozvoj jsou zkoumány alternativní zdroje energie, mezi které patří například lignocelulózová biomasa. Tato surovina nabízí slibný potenciál, je však limitována nízkou energetickou hustotou. Ta může být zvýšena pyrolýzou za vzniku kapalné frakce, pyrolýzního bio-oleje, který může dále sloužit jako zdroj tepla, surovina pro zisk cenných chemikálií (kyselina octová, levoglukosan, furfural, …) nebo biopaliv hydrodeoxygenací.
Složení získaného pyrolyzátu závisí na použité surovině. Za účelem komplexní reprezentace možných zdrojů byly v rámci této práce vybrány majoritní složky lignocelulózové biomasy (celulóza, hemicelulóza, lignin ze slámy a ligniny z tvrdého a měkkého dřeva), které byly podrobeny analýze.
Suroviny byly pyrolyzovány ve vsádkovém režimu po dobu 2 hodin při teplotě 500 °C. Získaný kapalný pyrolyzát byl za účelem zvýšení výtěžku získán ve formě acetonového výplachu. Použitím řady analytických metod bylo možné komplexně analyzovat vzniklé pyrolyzáty.

Použité metody

U vzorků surovin proběhlo stanovení obsahu vody, dále byla provedena analýza elementárního složení, termogravimetrická analýza a infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR).
U pyrolyzátů byl stanoven obsah vody, síry dle normy ASTM D6667 a čísla kyselosti dle normy ASTM D664. Těkavá frakce pyrolyzátu byla analyzována na plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem (GC-MS). Netěkavá a vysokomolekulární frakce pyrolyzátů byla analyzována na vysokorozlišovacím hmotnostním spektrometru (HRMS) typu orbitrap s využitím dvou ionizačních technik v negativním módu ionizace: elektrospreje (ESI) a chemické ionizace za atmosférického tlaku (APCI).

Výsledky

V Tab. 1 je uveden obsah vody a elementární složení vzorků surovin (obsah kyslíku byl získán dopočtem). V Tab. 2 jsou uvedeny chemické vlastnosti připravených pyrolyzátů.

Tabulka 1: Obsah vody a elementární složení surovin

Vzorek	H_2O^a (hm. %)	N (hm. %)	C (hm. %)	H (hm. %)	S (hm. %)	O (hm. %)
Hemicelulóza	24.0	<LOD	30.9	9.3	0.9	59.0
Celulóza	2.9	<LOD	54.9	6.1	<LOD	39.1
Lignin z buku	1.4	1.4	74.5	5.4	0.2	18.5
Lignin ze slámy	3.2	<LOD	75.0	5.1	<LOD	19.9
Lignin ze smrku	3.3	0.2	73.2	5.1	<LOD	21.5

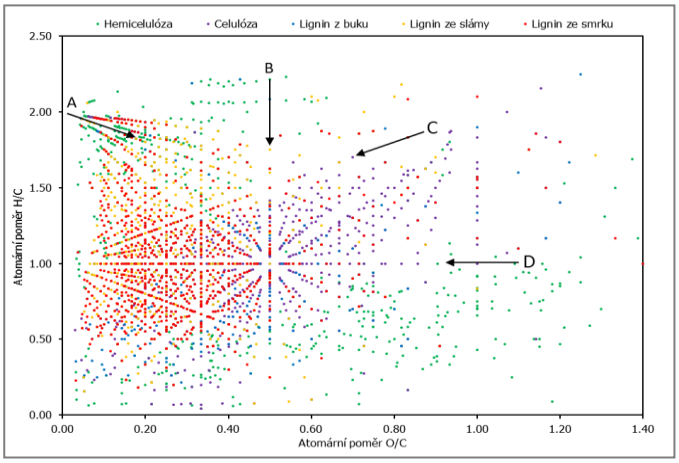
a – přepočet na sušinu

Distribuce netěkavých a vysokomolekulárních sloučenin je uvedena ve formě van Krevelenova diagramu na Obr. 1.

Tabulka 2: Chemické vlastnosti pyrolyzátů

Vzorek pyrolyzátu	H_2O^b (hm. %)	Síra^{a,b} (mg·kg^{-1})	TAN (mg KOH·g^{-1})
Hemicelulóza	53.1	~1600	18.1
Celulóza	47.8	20	22.2
Lignin z buku	24.3	~300	42.9
Lignin ze slámy	19.1	~725	30.1
Lignin ze smrku	47.1	~300	43.1

a – přepočet na sušinu, b – přepočet na vzorek bez acetonu



Obr. 1: Van Krevelenův diagram pyrolýzních bio-olejů; A – alkylace a dealkylace; B – hydrogenace a dehydrogenace; C – hydratace a dehydratace; D - oxidace a redukce [1, 2]

Závěry a diskuse

V rámci této práce byly vybrány suroviny reprezentující majoritní složky lignocelulózové biomasy: celulóza, hemicelulóza a ligniny z buku, slámy a smrku. Vzorky surovin byly zpracovány za stejných podmínek pomalé pyrolýzy a následně komplexně analyzovány.

U vzorků pyrolyzátů celulózy a hemicelulózy byl stanoven největší obsah vody, 53.1 % hm., respektive 47.8 % hm. Vysoký obsah vody je způsoben především povahou chemické struktury surovin, v obou případech se jedná o polysacharidy, jejichž tepelným rozkladem vzniká voda jako majoritní složka.

Vzorky ligninů byly charakteristické relativně vysokým obsahem síry (~300–725 mg·kg^{-1}), který, podobně jako u vzorku pyrolyzátu z hemicelulózy (~1600 mg·kg^{-1}), byl nejpravděpodobněji způsoben extrakčním procesem suroviny.

Na van Krevelenově diagramu vzorků pyrolyzátů lze jasně odlišit vlastnosti pyrolyzátů hemicelulózy od pyrolyzátů ligninů. Bio-oleje z hemicelulózy se shlukují v oblasti lipidů, tj. vysokého stupně alkylace a hydrogenace. Vzorky pyrolyzátů ligninů jsou naopak charakteristické shlukem v oblasti cyklických a aromatických uhlovodíků [2].

Vlastnosti pozorované na zjednodušených matricích mohou sloužit jako podklad při studování reálných, komplexních vzorků. Navazující práce by mohly pokračovat v dalších analýzách již připravených vzorků nebo zkoumat vlastnosti modelových směsí o známém složení.

Literatura

1. D.C.P. Lozano, H.E. Jones, T.R. Reina, R. Volpe, and M.P. Barrow: Unlocking the potential of biofuels via reaction pathways in van krevelen diagrams. Green Chemistry 2021, 23 (22), 8949-8963.
2. S. Kim, R.W. Kramer, and P.G. Hatcher: Graphical method for analysis of ultrahigh-resolution broadband mass spectra of natural organic matter, the van krevelen diagram. Analytical chemistry 2003, 75 (20), 5336-5344.

KATALYTICKÁ KONVERZE OXIDU UHLIČITÉHO NA OXID UHELNATÝ

Bc. Petr Chládek, doc. Ing. Pavel Šimáček, Ph.D.
Ústav technologie ropy a alternativních paliv, e-mail: chladeke@vscht.cz

Klíčová slova: oxid uhličitý; redukce; reverse water-gas shift; syngas; udržitelná paliva; katalyzátor

Úvod

V období rostoucího povědomí o globálním oteplování a s rostoucími environmentálními výzvami, se hledání udržitelných a ekologicky šetrných způsobů produkce surovin, energií a paliv dostává mezi zásadní cíle pro velké průmyslové subjekty. Jedním z revolučních přístupů k dosažení těchto cílů je využití oxidu uhličitého (CO_2) jako vstupní suroviny pro produkci oxidu uhelnatého (CO) pomocí zpětné reakce vodního plynu (reverse water-gas shift reaction - RWGS) [1]. Tento přístup otevírá cestu k ekonomické a ekologické transformaci chemického, dopravního a energetického sektoru [2]. CO je možné využít jako nedílnou součást syntézního plynu, který může být následně zpracován Fisher-Tropschovou syntézou (FTS) na uhlovodíky [3] nebo jako surovina pro syntézu dalších chemických látek. Tato práce představuje využití redukce CO_2 pomocí vodíku (H_2) za přítomnosti železného (Fe) katalyzátoru. Přínosem práce jsou nejen teoretické a technické poznatky, ale také příspěvek k diskusi o budoucnosti energetických zdrojů a snižování emisí skleníkových plynů. Tato práce může přispět k posouzení využitelnosti CO_2 jako zdroje uhlíku k udržitelnější budoucnosti průmyslu [4].

Použité metody

Byl syntetizován zásaditě aktivovaný zeolitový katalyzátor, jehož aktivní složkou je železo. Katalyzátory byly syntetizovány metodou přímé iontové výměny (DIE) [5]. Nosič katalyzátoru typu AZF byl syntetizován zásaditou aktivací přírodního zeolitu [6]. Katalyzátor (velikost částic 2,24-3,55 mm) byl modifikován metodou DIE třemi různými postupy [7]:

1. Modifikace pomocí 0,25 M roztoku dusičnanu železitého (katalyzátor FE1);
2. Modifikace pomocí 0,25 M síranu železnatého (katalyzátor FE2);
3. Modifikace pomocí směsi výše uvedených roztoků v ekvimolárním poměru (katalyzátor FE3).

DIE probíhala při teplotě 80 °C po dobu 5 hodin. Vzorky obsahující Fe (II) byly modifikovány pod atmosférou dusíku (N_2), aby se zabránilo oxidaci železa. Získané katalyzátory byly omyty demineralizovanou vodou a sušeny přes noc při teplotě 120 °C. Následně byly katalyzátory analyzovány několika metodami, pro ověření jejich struktury a složení. Použité metody zahrnovaly práškovou rentgenovou difrakci, skenovací elektronovou mikroskopii (SEM) s energetickou disperzní rentgenovou spektroskopií (EDX), rentgenovou fluorescenci a vybrané sorpční metody. Katalyzátory byly před vlastním experimentem aktivovány ve vsádkovém reaktoru (autokláv o objemu 350 ml) pomocí vodíku při teplotě 400 °C a počátečním tlaku 100 bar po dobu 180 min. V tomto reaktoru byla provedena i následná redukce CO_2 na CO. Cílový molární poměr plynů (H_2/CO_2) byl 3:1. Reakce proběhla při teplotách 200 °C a 425 °C, při počátečním tlaku 20 bar po dobu 120 min, k reakci byl využit katalyzátor FE2. Plyny byly analyzovány a vyhodnoceny pomocí plynové chromatografie s plamenově ionizačním detektorem v kombinaci s tepelně vodivostním detektorem.

Výsledky

Výsledky v přehledu uvádí Tab. 1 a Obr. 1.

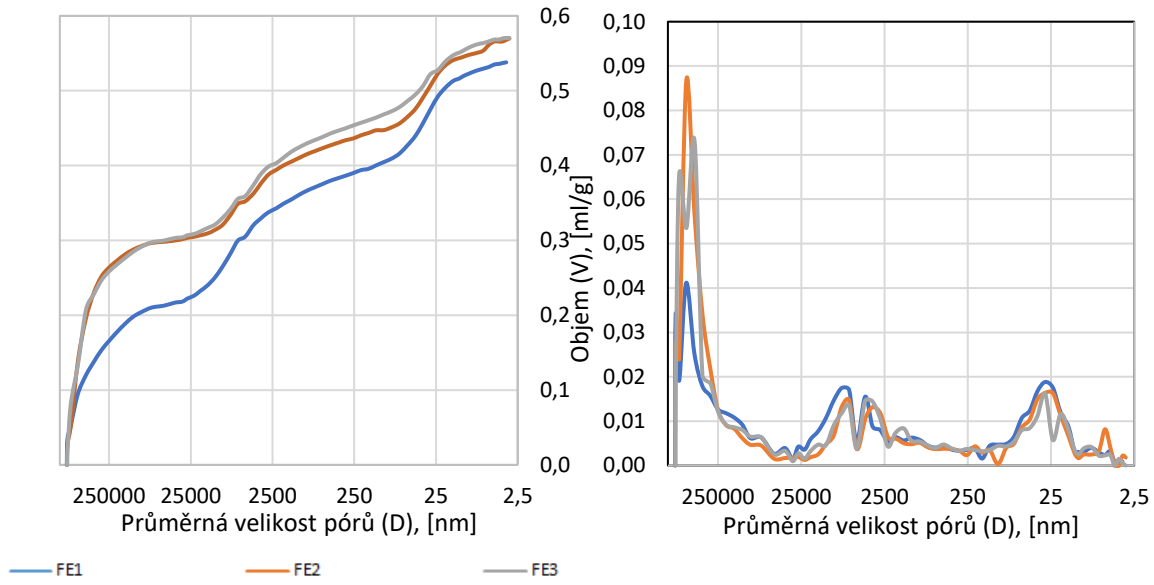
Závěry a diskuse

Na základě vyhodnocení charakterizace katalyzátorů byl pro prvotní testy zvolen katalyzátor FE2, který měl nejlepší distribuci pórů (viz Obr. 1.). Při prvním pokusu byla zvolena reakční teplota 200 °C, která se ukázala jako příliš nízká a konverze CO_2 na CO byla zanedbatelná, stopová koncentrace detekovaného CO 21 (ppm_v) naznačila, že konverze je možná. Přítomnost C5 uhlovodíků byla nejspíše způsobena kontaminací z předchozího použití reaktoru. Při druhém pokusu, při kterém byla reakční teplota 425 °C, již reakční plyn obsahoval 4,66 % CO a 1,37 % uhlovodíků (C_{1-5}). Během druhého pokusu došlo ke dvěma událostem, které ovlivnily výsledky. Prvním problémem byla závada na tlakoměru, který i při zcela prázdném reaktoru ukazoval přetlak 1,4 bar, s čímž souvisela zřejmě i odchylka od požadovaného poměru H_2/CO_2, kdy bylo dosaženo poměru těchto plynů v reaktoru cca 4:1. Druhou událostí byla zjištěná ztráta

tlaku během reakce, ta byla způsobena závadou na hlavě reaktoru, která se při tlakové zkoušce neprojevila. Získaná data poskytla ale dobrou výchozí pozici a zkušenosti pro následné testy.

Tabulka 1: Složení produktů reakce v závislosti na teplotě (% obj.)

Sloučenina	Reakční teplota 200 °C	Reakční teplota 425 °C	Referenční složení	Poznámka: * metan, etan, etylen, propan, propylen, n-butan
Vodík	27,36	67,16	65,47	
Ostatní uhlovodíky*	<LOD	1,13	<LOD	
Oxid uhličitý	60,78	15,19	26,60	
C5	1,72	0,24	<LOD	
Kyslík	1,54	1,13	1,73	
Dusík	8,60	10,48	6,2	
Oxid uhelnatý	0,0021	4,66	<LOD	



Obr. 1: Distribuce velikosti pórů měřené pomocí rtuťové porozimetrie (kumulativní vlevo a inkrementální vpravo)

Literatura

1. Butnar, Isabela, Oliver Broad, Baltazar Solano Rodriguez, and Paul E. Dodds. "The Role of Bioenergy for Global Deep Decarbonization: Co2 Removal or Low-Carbon Energy?", GCB Bioenergy 12, no. 3 (2020/03/01 2020): 198-212. Accessed 2023/11/21. https://dx.doi.org/https://doi.org/10.1111/gcbb.12666.
2. Houghton, John. "Global Warming." Reports on Progress in Physics 68, no. 6 (2005/05/04 2005): 1343. https://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/68/6/R02.
3. Jänicke, Martin. "Industrial Transformation between Ecological Modernisation and Structural Change." Proceedings of the 2003 Berlin Conference (2004): 201-07. http://userpage.fu-berlin.de/ffu/akumwelt/bc2003/proceedings/201%20-%20207%20jaenicke.pdf.
4. Strejcová, Kateřina, Zdeněk Tišler, Nikita Sharkov, Martina Michálková, Kateřina Peroutková, and Eliška Svobodová. "Influence of the Addition of Blast Furnace Slag to Alkali-Activated Mixtures Based on Natural Zeolites." Minerals 11, no. 12 (2021): 1307. https://www.mdpi.com/2075-163X/11/12/1307.
5. Su, Xiong, Xiaoli Yang, Bo Zhao, and Yanqiang Huang. "Designing of Highly Selective and High-Temperature Endurable Rwgs Heterogeneous Catalysts: Recent Advances and the Future Directions." Journal of Energy Chemistry 26, no. 5 (2017/09/01/ 2017): 854-67. https://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.07.006.
6. Tišler, Zdeněk, Anna Klegová, Eliška Svobodová, Jan Šafář, Kateřina Strejcová, Jan Kohout, Stanislav Šlang, Kateřina Pacultová, Daily Rodríguez-Padrón, and Roman Bulánek. "Cobalt Based Catalysts on Alkali-Activated Zeolite Foams for N2o Decomposition." Catalysts 10, no. 12 (2020): 1398. https://www.mdpi.com/2073-4344/10/12/1398.
7. Van Der Laan, Gerard P., and A. A. C. M. Beenackers. "Kinetics and Selectivity of the Fischer–Tropsch Synthesis: A Literature Review." Catalysis Reviews 41, no. 3-4 (1999/01/10 1999): 255-318. https://dx.doi.org/10.1081/CR-100101170.

POŽÁRNĚ–TECHNICKÉ CHARAKTERISTIKY ZEMNÍHO PLYNU S PŘÍMĚSÍ VODÍKU

Bc. Matěj Mašín, Ing. Bc. Hugo Kittel, CSc., MBA
Ústav technologie ropy a alternativních paliv, e-mail: masinm@vscht.cz

Klíčová slova: zemní plyn; vodík; meze výbušnosti; limitní koncentrace kyslíku; požární bezpečnost

Úvod

Snaha o využívání zdrojů energie s nízkou nebo nulovou uhlíkovou stopou vede k omezování konvenčních fosilních paliv a jejich náhradě obnovitelnými zdroji. Jednou z cest energetické transformace je příměs "uhlíkově neutrálního" vodíku k zemnímu plynu v distribuční síti. Zemní plyn je směs methanu, vyšších plynných nasycených uhlovodíků a dalších plynů, jejichž obsah se liší v závislosti na původu zemního plynu. Složení zemního plynu ovlivňuje jeho spalné teplo, resp. výhřevnost, a další parametry důležité z hlediska posouzení zaměnitelnosti plynných paliv, jako Wobbeho číslo. Přídavek vodíku do zemního plynu zvyšuje jeho výhřevnost vztaženou na hmotnost, zatímco výhřevnost vztažená na objem se snižuje, což je důsledek nízké hustoty vodíku. Do určité koncentrace vodíku lze změnu vlastností zemního plynu považovat za dostatečně malou, aby bylo možné směs používat ve stávajících energetických zařízeních a domácích spotřebičích bez dodatečných technických úprav. Takovýto způsob využití vodíku pak nevyžaduje další investiční náklady na straně spotřebitele a minimální náklady v distribuční síti. Kromě užitných vlastností v energetických aplikacích však přídavek vodíku ovlivňuje i požárně-technické charakteristiky směsného paliva. Cílem příspěvku je výpočet a experimentální zjištění mezí výbušnosti a dalších požárně-technických parametrů zemního plynu a zemního plynu s 10% příměsí vodíku. Zjištěné výsledky jsou příspěvkem pro posouzení rizik spojených s distribucí a využitím tohoto směsného paliva.

Použité metody

Vzorek zemního plynu byl odebrán z regulační stanice do tlakových nádob a podroben plynově chromatografické analýze pro zjištění přesného složení. Následně byl přimísen čistý vodík o výsledné koncentraci 9,75 % obj. pro první koncentraci a dalším mísením byl připraven vzorek o koncentraci 21 % obj.

Experimentální stanovení mezí výbušnosti zemního plynu a jeho směsi s vodíkem bylo provedeno dle normy ČSN EN 1839 (metoda B), a interní metodiky Technického ústavu požární ochrany[1] [1, 2]. Měření probíhalo v ocelovém autoklávu o objemu 10 dm^3 za atmosférického tlaku a teplot v rozmezí 16-21 °C. Průběh jednotlivých experimentů byl zaznamenáván kontinuálně za pomoci termočlánků a tlakového čidla. Kromě mezí výbušnosti tak byl zjištěn maximální výbuchový tlak a rychlost jeho nárůstu.

Pro výpočet mezí výbušnosti bylo využito postupů, které vycházejí z koncentračního zastoupení čistých látek a Le Chatelierova pravidla (ČSN EN 386405), ze stechiometrického složení hořlaviny se vzduchem (Lloydovo pravidlo) a ze zastoupení uhlíku a vodíku ve směsi [3, 4, 5].

Výsledky

V Tab. 1, Tab. 2 a Tab. 3 jsou uvedeny experimentálně zjištěné hodnoty mezí výbušnosti v porovnání s hodnotami získanými výpočtem. Tab. 4 shrnuje maximální výbuchový tlak (p_{max}) a maximální rychlost nárůstu výbuchového tlaku $(dp/dt)_{max}$.

Tabulka 1: Porovnání naměřených a vypočtených mezí výbušnosti zemního plynu

Metodika	LEL (% obj.)	UEL (% obj.)
Lloydovo pravidlo	4,9	31,3
ČSN EN 386405	4,2	17,3
Výpočet ze zastoupení uhlíku a vodíku	5,7	16,6
Naměřené hodnoty	4,76 ± 0,32	16,59 ± 0,33

[1] Děkuji plk. Ing. Janu Karlovi za umožnění měření a cennou pomoc při měření.

Tabulka 2: Porovnání naměřených a vypočtených mezí výbušnosti zemního plynu s příměsí vodíku 9,75 % obj.

Metodika	LEL (% obj.)	UEL (% obj.)
Lloydovo pravidlo	5,3	33,6
ČSN EN 386405	4,2	18,7
Výpočet ze zastoupení uhlíku a vodíku	6,3	17,4
Naměřené hodnoty	4,74 ± 0,80	17,20 ± 0,80

Tabulka 3: Porovnání naměřených a vypočtených mezí výbušnosti zemního plynu s příměsí vodíku 21 % obj.

Metodika	LEL (% obj.)	UEL (% obj.)
Lloydovo pravidlo	5,8	36,7
ČSN EN 386405	4,2	20,5
Výpočet ze zastoupení uhlíku a vodíku	7,1	18,3
Naměřené hodnoty	4,64 ± 0,33	20,37 ± 0,35

Tabulka 4: Maximální výbuchový tlak a rychlost jeho nárůstu

Vzorek	Koncentrace hořlaviny (% obj.)	p_{max} (MPa)	$(dp/dt)_{max}$ (MPa/s)
Zemní plyn	10,64	0,74	20
Zemní plyn s vodíkem (9,75 % obj.)	10,08	0,74	19,9
Zemní plyn s vodíkem (21 % obj.)	10,13	-	17
	9,61	0,65	-

Závěry a diskuse

Příměsí vodíku k zemnímu plynu došlo k očekávanému rozšíření mezí výbušnosti. Byla zjištěna dobrá shoda mezí výbušnosti vypočtených podle ČSN EN 386405 a zjištěných experimentálně. Výpočet podle ČSN ve všech případech poskytl konzervativní odhad a jeho použití v případě neproveditelnosti experimentálních měření je tak bezpečné. Ostatní metody výpočtu mezí výbušnosti se ukázaly jako méně spolehlivé. Maximální výbuchový tlak po přídavku vodíku do směsi zůstal prakticky nezměněn, ale maximální rychlost nárůstu výbuchového tlaku se po příměsí vodíku výrazně zvýšila. To je třeba vzít v úvahu při hodnocení bezpečnosti v rámci provozu a údržby zařízení pro dopravu a distribuci zemního plynu.

Literatura

1. Úřad pro technickou normalizaci, m. a. s. z. ČSN EN 1839 , Stanovení mezí výbušnosti plynů a par. Praha, 2013.
2. MV GŘ-HZS ČR. Metodika TÚPO č. 37-14. Stanovení koncentračních mezí výbušnosti hořlavých plynů a par hořlavých kapalin za technologických podmínek.
3. Federální úřad pro normalizaci a měření. ČSN 38 6405, Plynová zařízení - zásady provozu. Praha, 1988.
4. ZABETAKIS, M. G. Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapours. Bureau of Mines, Bulletin 627 1964.
5. Shimy, A. A. Calculating flammability characteristics of hydrocarbons and alcohols. Fire Technology 1970, 6 (2), 135-139. DOI: 10.1007/bf02588900 (acccessed 2023-03-02T09:00:05).

IZOMERACE C6 n-ALKANŮ S POUŽITÍM KATALYZÁTORU Pt/ZNĚLEC

Bc. Patrik Rous, Ing. Veronika Váchová, Ph.D.
Ústav technologie ropy a alternativních paliv, e-mail: rousp@vscht.cz

Klíčová slova: izomerace; znělec; zeolit; hexan; katalyzátor; syntéza

Úvod

S omezeními na chemické složení benzinů (zákaz tetraethylolova, omezení obsahu aromátů) je obtížné dosáhnout požadovaných hodnot oktanového čísla které udává norma ČSN EN 228. Jednou z možností, jak oktanové číslo v benzinu zvýšit je využití izomerace lehkého benzinu, tedy katalytická konverze lineárních n-alkanů na příslušné iso-alkany [1]. Klíčovým prvkem ovlivňujícím efektivitu izomeračních procesů je správný výběr katalyzátoru. V dnešní době jsou průmyslově využívány katalyzátory na bázi Pt nebo Pd nanesené na kyselém nosiči. Tím je buď chlorovaná alumina, SO_4-ZrO_2 či zeolit. Úkolem kyselé složky je na svých aktivních místech protonovat uhlovodíky ze suroviny na reaktivní karbokationty, které snadno izomerují. Jednou z nežádoucích vedlejších reakcí je oligomerace karbokationtů a olefinů na delší řetězce, které zanáší aktivní místa katalyzátoru a tím brání dalším reakcím, což vede k postupné deaktivaci katalyzátoru [2]. Problém se zanášením aktivních míst koksovými úsadami řeší kovová složka (Pt nebo Pd), na níž probíhají hydrogenační reakce iso-alkenů na iso-alkany. Přídavek kovu sice mírně snižuje celkovou konverzi procesu, avšak její hodnota v čase klesá vinou deaktivace několikanásobně pomaleji (bez Pt je deaktivace otázkou několika hodin [2, 3]). Z výše uvedených kyselých nosičů má nejvyšší aktivitu chlorovaná alumina [4]. Procesy s tímto katalyzátorem lze provozovat za relativně nízkých teplot (110–140 °C), což je velice výhodné z pohledu termodynamické rovnováhy reakce. Hlavní nevýhodou je jejich nízká tolerance nečistot v surovině (S, N, H_2O), nutnost přidávat Cl^- do suroviny a fakt, že po ukončení výrobního cyklu je nelze plně regenerovat [5, 6]. Naopak nejnižší aktivitu poskytují zeolitové katalyzátory provozované při 200-300 °C. Avšak oproti alumině je lze regenerovat a mají výrazně vyšší toleranci k různým nečistotám. Díky tomu se před izomerační jednotku nemusí zavádět procesy hlubokého čištění (např. hydrogenační rafinace) [7].
V pomyslném středu z hlediska aktivity pak stojí katalyzátory na bázi sulfonovaného ZrO_2, provozované většinou při teplotách 180-210 °C. Tyto katalyzátory mají nízkou toleranci k přítomnosti vody v surovině. Lze je plně regenerovat oxidací koksových úsad v proudu suchého vzduchu [8].

Použité metody

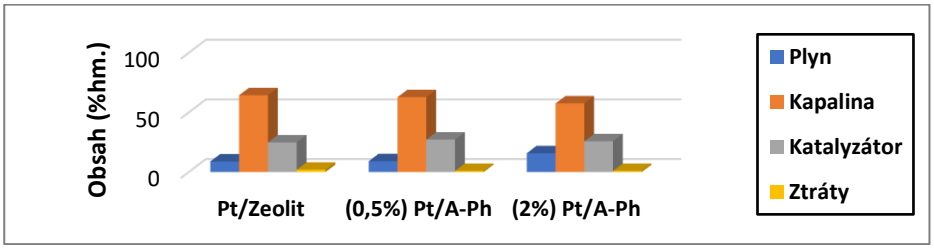
Vysítovaná znělcová frakce 224-560 μm (na přístroji Retsch AS-300) byla nejprve kysele modifikována, tedy loužena v 3M HCl (80 °C, 4 h). Tím se snížil obsah Al ve znělci a výrazně narostl vnitřní povrch. Vzniklá velice hustá suspenze byla dělena dekantací a promývána destilovanou vodou do neutrálního pH. Na vysušený modifikovaný znělec (APh) byla nanesena platina ve formě vodného roztoku H_3PtCl_6*xH_2O a po vysušení byl katalyzátor kalcinován v peci při 300 °C 4 h (ohřev 1 °C/min). Samotné testy byly provedeny ve vsádkovém reaktoru Parr 4575A. Nejprve bylo nutné vždy 6 g katalyzátoru aktivovat (redukovat Pt z oxidické na kovovou formu) za teploty 300 °C a tlaku 60 bar (H_2) po dobu 3 h. Následně bylo po vychlazení na laboratorní teplotu do reakční nádoby přidáno 30 g n-hexanu a byl proveden samotný test katalyzátoru (250 °C, 15 bar (H_2), 1 h, 500 rpm). Po skončení pokusu a vychladnutí na 35 °C byly do tedlarového vaku odebrány plynné produkty a odeslány na analýzu pomocí RGA (tříkolonový plynový chromatograf pro analýzu rafinérských plynů). Po otevření reakční nádoby byla kapalina odebrána kapátkem, převedena do 100 ml lahvičky a následně analyzována plynovou chromatografií (Agilent 7890A s kolonou HP-PONA a FID detektorem).

Výsledky

Experimentálně byly porovnány celkové konverze n-hexanu při použití tří různých katalyzátorů, komerčně dostupného zeolitového a námi syntetizovaných Pt/A-Ph s obsahem platiny 0,5 a 2 %hm. Výsledky shrnuje následující Tab.1. Ze všech produktů izomerace jsou nejvíce zastoupeny methylpentany. Další významněji zastoupenou složkou zjištěnou v kapalině je dimethylpentan (0,3 - 0,5 %hm.). Dalším důležitým sledovaným parametrem byla celková materiálová bilance experimentů (viz.Obr.1). Jediným výrazným rozdílem mezi experimenty je výrazný nárůst výtěžku plynných produktů při použití (2%) Pt/A-Ph oproti zbylým dvěma katalyzátorům.

Tabulka 1: Porovnání konverze a složení izomerátů při použití různých izomeračních kat. při 250 °C, 15 bar (H_2), 500 rpm po dobu 1 h

Katalyzátor	Pt/Zeolit	(0,5 %) Pt/A-Ph	(2 %) Pt/A-Ph
Konverze n-C6 (%hm.)	3,75	0,72	0,88
i-C6/n-C6 (%hm.)	3,70	0,67	0,89
methylpentany (%hm.)	3,58	0,66	0,87



Obr. 1: Materiálová bilance experimentů

Posledním sledovaným parametrem bylo chemické složení odebraných plynných produktů. Upravené výsledky (po odstranění kontaminace O_2 a N_2 ze vzduchu během odběru) jsou zobrazeny v Tab. 2. Plynné produkty obsahují zejména vodík a odpařený nezreagovaný n-hexan. Z kratších uhlovodíků vzniklých krakování n-hexanu má nejvýznamnější zastoupení propan (při použití nosiče A-Ph). Zeolitový katalyzátor poskytl zejména C_5 uhlovodíky a oproti A-Ph jen malé výtěžky C_{1-3}.

Tabulka 2: Chemické složení plynných produktů (%hm.)

Složka	Pt/Zeolit	(0,5 %) Pt/A-Ph	(2 %) Pt/A-Ph
H_2	53,30	51,68	48,32
Methan	0,44	2,01	1,81
Ethan	0,39	1,80	1,61
Propan	1,24	3,59	2,35
C_5	2,55	0,49	0,82
n-hexan	41,43	39,57	44,25

Závěry a diskuse

Z výše uvedených výsledků je zřejmé, že experimentálně připravené katalyzátory na bázi znělce poskytovaly výrazně horší výsledky při izomeraci n-hexanu než použitý znělcový katalyzátor. Důvodem mohla být nejspíše špatně zvolená teplota která nebyla dostatečná na aktivaci n-hexanu. Vzniklý izomerát obsahoval dle očekávání zejména 2-methylpentan a 3-methylpentan. Zeolitový katalyzátor měl vyšší selektivitu k 2-methylpentanu, znělcové naopak.

Literatura

1. Alfke, G., W.W. Irion, and O.S. Neuwirth, Oil Refining, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
2. Ono, Y., A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes. Catalysis Today, 2003. 81(1): p. 3-16.
3. Weyda, H. and E. Köhler, Modern refining concepts—an update on naphtha-isomerization to modern gasoline manufacture. Catalysis Today, 2003. 81(1): p. 51-55.
4. A. Aitani, M. N. Akhtar, S. Al-Khattaf, Y. Jin, O. Koseoglo and M. T. Klein, Catalytic Upgrading of Light Naphtha to Gasoline Blending Components: A Mini Review. Energy & Fuels, 2019. 33(5): p. 3828-3843.
5. Valavarasu, G. and B. Sairam, Light Naphtha Isomerization Process: A Review. Petroleum Science and Technology, 2013. 31(6): p. 580-595.
6. Salehirad, F., S. Sadighi, and S. Alijani, Deactivation of Chlorinated Pt/Al2O3 Isomerization Catalyst Using Water Containing Feed. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2017. 15(4).
7. Guisnet, M. and P. Magnoux, Deactivation by coking of zeolite catalysts. Prevention of deactivation. Optimal conditions for regeneration. Catalysis Today, 1997. 36(4): p. 477-483.
8. Föttinger, K., E. Halwax, and H. Vinek, Deactivation and regeneration of Pt containing sulfated zirconia and sulfated zirconia. Applied Catalysis A: General, 2006. 301(1): p. 115-122.

VYUŽITÍ ANALYTICKÝCH METOD PRO ŘÍZENÍ JEDNOTKY ATMOSFÉRICKÉ DESTILACE ROPY

Bc. Jaroslav Šajgal, Ing. Bc. Hugo Kittel, CSc., MBA
Ústav technologie ropy a alternativních paliv, e-mail: jaroslav.sajgal@vscht.cz

Klíčová slova: atmosférická destilace ropy; produkty destilace ropy; destilační křivka; překryv destilační křivky; pokročilý systém řízení; parametry řízení

Úvod

Atmosférická destilace ropy (ADR) je základní technologií zpracování ropy. Vyznačuje se největší kapacitou ze všech technologií v rafinérii. Pracuje s nejkomplexnější surovinou. Produkty ADR jsou kyselé plyny, benzín, petrolej, plynové oleje a mazut. Analytické údaje o provozu ADR jsou získávány průběžně pomocí procesních analyzátorů a periodicky v laboratoři z odebraných vzorků. Rozsah a četnost těchto analýz mohou být různé. Z chemicko-inženýrského hlediska představuje ADR velmi složité zařízení. V hlavní koloně je 30-45 pater různého typu a s různou funkcí. Z kolony je odtahován hlavový, 3-5 bočních produktů a destilační zbytek. V koloně jsou použity různé typy refluxů a do spodku kolony se vhání stripovací pára. Jedná se o zařízení s největší spotřebou tepla v rafinérii. Velká pozornost se proto věnuje rekuperaci tepla. Řízení ADR je velmi složité, s výhodou se od 70. let uplatňuje tzv. pokročilý systém řízení (*Advanced Process Control*, APC) [1, 2]. APC umožňuje dynamicky reagovat na změny kvality suroviny [3], optimalizovat výtěžky produktů, minimalizovat odchylky kvality, zvyšovat flexibilitu a snižovat operativní náklady jednotky [4]. Jako parametry jsou v APC využívány: průtoky, teploty, tlaky ropy, produktů, refluxů a stripovací páry; údaje destilačních křivek ASTM i TBP [5]; údaje z procesních analyzátorů a laboratorních analýz [6]. Lze použít různá optimalizační kritéria [7], např. minimalizovat spotřebu energie nebo maximalizovat zpracování ropy. APC bylo implementováno na řadě ADR [2, 6, 8] i na dalších destilačních kolonách v rafinériích [9]. Cílem projektu bylo posoudit rozsah využití analytických údajů pro řízení reálné ADR využívající APC, posoudit, zda existující systém monitorování kvality je dostačující při častějších změnách kvality ropy a navrhnout možná zlepšení.

Použité metody

Byla posuzována reálná ADR, uvedená do provozu v roce 1982, s kapacitou 3 mil $t \cdot r^{-1}$. Kolona má 34 pater a pracuje s tlakem 90 kPa. Do kolony se ropa nastřikuje s teplotou 360 °C na 4. patro odspodu, kde dochází k částečnému odpaření. Ze spodku kolony se odtahuje mazut (AZ). Do spodku kolony se vhání přehřátá vodní pára. Odběrová patra jsou 9. (těžký plynový olej, TPO), 15. (plynový olej, PO) a 25. (petrolej, Pe). Hlavový produkt se v refluxní nádrži rozdělí na kyselý plyn, benzín (Bi) a vodu [10]. Na jednotce byla implementována APC a její role zde je dle teploty vylučování parafínů (TVP) motorové nafty z mísení (max. -6,5 °C v zimním období) upravovat 95 % obj. destilační křivky plynového oleje regulací teploty bočního cirkulačního refluxu I. Bylo odebráno všech 5 produktů ADR, pro které byly stanoveny destilační křivky ASTM D86 a simulované destilace s použitím standardních analytických metod.

Výsledky

Podobně jako pro PO v Tab. 1 je monitorována i kvalita Bi, Pe, TPO a AZ stanovením hustoty, ASTM D86 destilace a bodu vzplanutí TPO v laboratoři v intervalech 1 den až 2 týdny. Z Tab. 2 vyplývá, že APC dynamicky řídí teplotu vylučování parafínů v mísené motorové naftě s odchylkou do 1,3 °C, regulováním výtěžku plynového oleje v rozsahu 1 % hm. Obr. 1, Obr. 2 a Tab. 3 ukazují, že existují významné překryvy křivek simulované destilace produktů ze studované ADR. Tyto překryvy byly dále kvantifikovány kombinací skutečných výtěžků produktů a výsledků simulované destilace. Např. ze 14,3 % hm. Pe obsaženého v ropě bylo 2,2 % hm. obsaženo v Bi, 10,8 % hm. v Pe a 1,6 %hm. v PO. S využitím výsledků simulované destilace by bylo možné tyto překryvy zmírnit, tj. „narovnat" destilační křivky v Obr. 1 a Obr. 2.

Závěry a diskuse

Rozsah analytického monitoringu studované ADR je minimalistický a odpovídá dlouhodobému zpracování ropy stabilní kvality. Implementovaný systém APC využívá údaj pouze jednoho procesního analyzátoru. Aktuální destilační charakteristiky studované ADR byly velmi blízké požadovaným parametrům. Využití simulované destilace k monitorování provozu ADR by poskytlo významně více informací než současný

stav a pravděpodobně by pomohlo zlepšit ostrost dělení. Doporučuje se využít automatický plynový chromatograf pro monitorování a řízení kvality produktů ADR a revidovat současný monitoring ADR, pokud dojde k častějším změnám kvality zpracovávaných rop v rafinérii.

Tabulka 1: Porovnání požadovaných a zjištěných analytických hodnot pro plynový olej (PO)

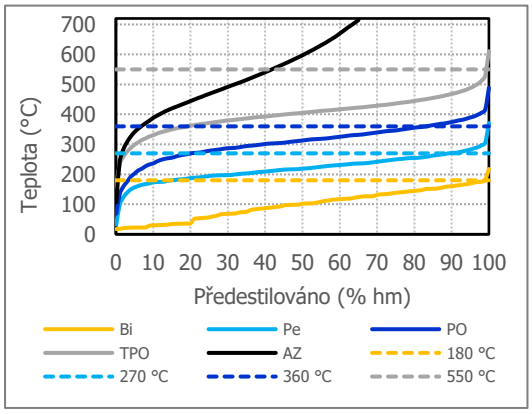
	Cíl	01/11/2023	08/11/2023	15/11/2023	12/11/2023
		Laboratoř			Ze vzorků
Hustota (kg·m^{-3})	*855*	858,4	853,9	854,3	-
ZD (°C)	*165*	161	169	176	**189,5**
95 % obj	*355*	364	357	364	**361,6**
KD	*375*	368	367	370	**375**

Tabulka 2: Výsledky řízení odtahu plynového oleje systémem APC

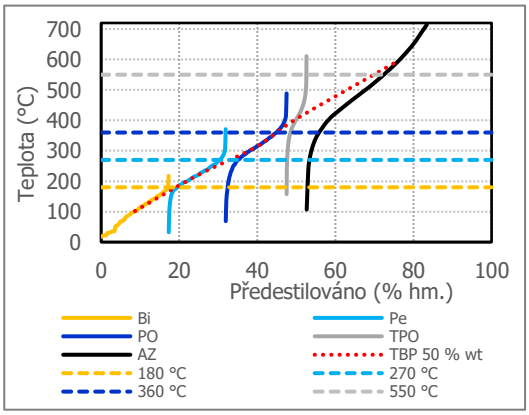
Datum	Požadavek	01/11/2023	08/11/2023	15/11/2023
Požadovaná TVP NM z APC (°C)	<-6,5			
TVP NM z analyzátoru Benke (°C)	-	-7,2	-7,8	-7,3
Výtěžek PO (% hm.)	-	14,67	15,06	15,66
95 % obj ASTM D86	-	368	367	370

Tabulka 3: Překryvy destilačních křivek simulovanou destilací (°C)

	Bi vs. Pe	Pe vs. PO	PO vs. TPO	TPO vs. AZ
95 % obj - 5 % obj následující frakce	12,9	80,5	90,6	146,9
KD - ZD následující frakce	185,4	302,3	331,1	504,1



Obr. 1: Destilační křivky simulovanou destilací produktů ADR



Obr. 2: Destilační křivky simulovanou destilací zohledňující výtěžek produktů ADR

Literatura

1. Kuncíř, M., I. Urban, and M. František, Systémový přístup k optimalizaci destilace ropy. 1988, CHISA.
2. Anon., Fractionator Advanced Control. Hydrocarbon Processing, 1988. 65(2): p. 75-82.
3. Adnan, A., et al., Improving crude switching control. Petroleum Technology Quarterly, 2007. 9(Q3): p. 69-77.
4. Friske, T., Advanced process control for competitive advantage. Hydrocarbon Process., 2006. 85(2): p. 15-16.
5. EMERSON. Steps Toward Improving Refinery Sustainability. A practical guide for energy efficiency and emission reductions. 2023; Available from: https://www.emerson.com/documents/automation/gated-en-8955672.pdf.
6. Fayruzov, D.K., et al., Advanced process control system for a crude distillation unit. A case study. Automation and Remote Control, 2017. 78(2): p. 357-367.
7. Raimondi, A., et al., Design of an adaptive predictive control strategy for crude oil atmospheric distillation process. Control Engineering Practice, 2015. 34: p. 39-48.
8. Trivella, F., S. Oglesby, and D. Nogueira, Capturing and Sustaining the Benefits of Advanced Process Control. IFAC Proceedings Volumes, 2005. 38(1): p. 449-453.
9. Jin, X. and M. Yang. On Applying Advanced Process Control For FCCU In A Petroleum Refinery. in The 2008 Annual Meeting. 2008.
10. Křapáček, V., J. Grau, and A. Soukup, Zařízení a technologie v rafinérii Litvínov České rafinérské. Echo, 2015.

STANOVENÍ OBSAHU KARBONYLŮ V BIO-OLEJÍCH Z BIOMASY OBSAHUJÍCÍ VÝZNAMNÉ MNOŽSTVÍ DUSÍKU

Michal Šiman, Ing. Miloš Auersvald, Ph.D.
Ústav technologie ropy a alternativních paliv, e-mail: simani@vscht.cz

Klíčová slova: biomasa; pyrolýza; hydrotermální zkapalňování; bio-olej; hydrorafinace; karbonyly; Faixova metoda; dusíkaté sloučeniny

Úvod

Stanovení obsahu karbonylů v bio-olejích získaných termickým rozkladem lignocelulózové biomasy je důležité pro odhad stability bio-oleje při skladování i pro návrh procesu hydrorafinace za účelem produkce pokročilých biopaliv. Faixova metoda standardizovaná jako ASTM E3146 je široce používanou metodou pro stanovení obsahu karbonylů v bio-olejích. Stanovení obsahu karbonylů touto metodou by však mohlo být ovlivněno například přítomností bazických dusíkatých sloučenin, které mohou být ve významném množství přítomny v bio-olejích vyrobených například z řas či odpadních čistírenských kalů. Sloučeniny dusíku mohou reagovat s HCl vznikající jako vedlejší produkt oximační reakce karbonylové skupiny s hydroxylaminem. Jelikož je Faixova metoda založena na zpětné titraci známého množství triethanolaminu (TEA) přidaného k reakční směsi, přítomnost bazických dusíkatých sloučenin v bio-oleji bude mít za následek podhodnocení obsahu karbonylů. To může být problémem pro odhad stability při skladování, protože jak je známo, karbonylové sloučeniny jsou hlavním důvodem termicko-oxidační nestability bio-olejů. Cílem této studie bylo identifikovat možné dusíkaté interferenty a otestovat různé korekční přístupy pro přesnější stanovení obsahu karbonylů v bio-olejích s vysokým obsahem dusíku.

Použité metody a studované vzorky

Hlavní studovanou a použitou metodou byla metoda pro stanovení obsahu karbonylů v bio-olejích v souladu s normou ASTM E3146. Pro titrační stanovení byl použit potenciometrický titrátor Titrando 888 (Methrom AG) vybavený kombinovanou pH elektrodou (LL-Solvotrode easy clean). Byly studovány tři různé korekční přístupy pro stanovení obsahu interferujících sloučenin v bio-olejích, všechny založené na titraci vzorku roztokem 0,1M HCl:

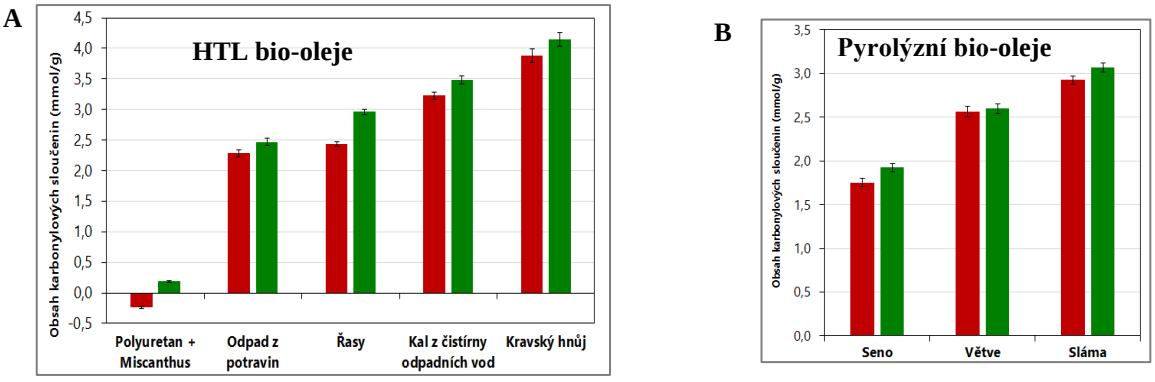
1. Přímá titrace vzorku (cca 0,2-0,5 g bio-oleje bylo rozpuštěno v 80% ethanolu);
2. Přímá titrace vzorku v přítomnosti TEA (cca 0,2-0,5 g bio-oleje a 0,5 ml roztoku TEA používaného pro stanovení obsahu karbonylů bylo rozpuštěno v 80% ethanolu);
3. Korekce na obsah minerálních kyselin popsaná v příloze X2 metody ASTM E3146.

V prvním kroku bylo testováno 65 modelových dusíkatých sloučenin přímou titrací cca 0,5 mmol sloučeniny roztokem 0,1M HCl za účelem identifikace potenciálních interferencí při stanovení karbonylových sloučenin Faixovou metodou. Dále byly testovány a porovnány tři výše uvedené korekční přístupy pro analýzu 18 různých bio-olejů získaných z různých druhů biomasy a z různých procesů (hydrotermální zkapalňování (HTL), pyrolýza, hydrorafinace), lišící se dále obsahem karbonylů a dusíku. Měření každého vzorku bylo provedeno alespoň třikrát.

Výsledky

Mezi hlavní identifikované interferenty lze zařadit amoniak, aminy a vybrané heterocyklické sloučeniny. Smícháním slámového HTL bio-oleje s modelovou směsí dusíkatých sloučenin se ukázalo, že se zvyšujícím se obsahem dusíku ve vzorku se zvyšuje i podhodnocení obsahu karbonylů. Ačkoliv je přímá titrace vzorku nejjednodušším a nejrychlejším korekčním přístupem, u vzorků obsahujících malé množství interferujících sloučenin je pro získání spolehlivých a přesných výsledků zapotřebí větší navážka vzorku. Korekční přístup dle metody ASTM E3146 je použitelný i pro korekci obsahu bazických látek ve vzorku, je však nejpracnější, časově nejnáročnější a vykazuje nejvyšší chybovost. Korekční přístup "Přímá titrace vzorku v přítomnosti TEA" byl identifikován jako nejvhodnější pro svou krátkou dobu analýzy, nejlepší opakovatelnost díky vážení roztoku TEA a byl tedy použit pro korekci výsledků obsahu karbonylů v níže uvedených Obr. 1 a Obr. 2. Z analýzy vyplývá, že korekce je nutná převážně pro bio-oleje získané z HTL a bio-oleje po hydrorafinaci. Jak lze vidět na Obr. 1A, bez použití korekce byly pro bio-olej ze směsi polyuretanu a miscanthu získány záporné hodnoty obsahu karbonylů, ačkoliv vzorek malé množství karbonylů obsahuje. Pro bio-olej z řas bylo po zavedení korekce stanoveno o 18% více karbonylových sloučenin.

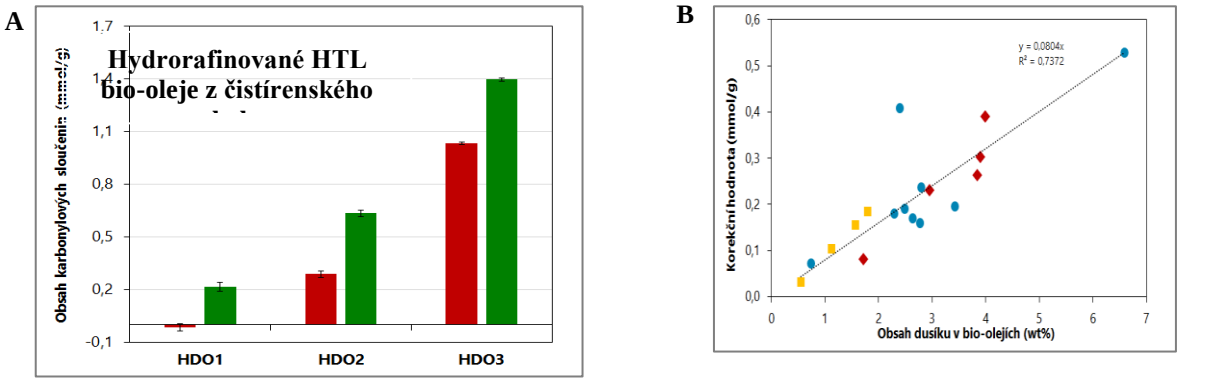
Nejvýznamnější rozdíly byly zaznamenány pro hydrorafinované bio-oleje (viz Obr. 2A), kdy s klesajícím obsahem karbonylů narůstá chyba jejich stanovení a zvyšuje se tak nezbytnost provedení korekce.



Obsah N (%hm.)	2,40	2,50	6,60	2,30	3,43

Obsah N (%hm.)	1,57	0,55	1,12

Obr. 1: Výsledky obsahu karbonylů pro surové bio-oleje bez (červené sloupce) a s korekcí na obsah bazických sloučenin v bio-oleji (zelené sloupce)



Obsah N (%hm.)	1,71	2,95	3,84

Korigovaný obsah karbonylů (mmol/g) = [C=O] + 0,08 × [N]

Obr. 2: Výsledky obsahu karbonylů pro hydrorafinované bio-oleje bez a s korekcí (A); Závislost hodnoty korekce na obsahu dusíku (B)

Závěry a diskuse

Měření prokázalo, že dusíkaté sloučeniny přítomné v bio-olejích mají negativní vliv na stanovení obsahu karbonylů v bio-olejích Faixovou metodou, což vede k podhodnocení výsledků. Jako nejvhodnější korekční přístup pro přesnou a rychlou korekci obsahu interferujících dusíkatých látek při stanovování karbonylů v bio-oleji byl identifikován korekční přístup označený jako "Přímá titrace vzorku v přítomnosti TEA". Alternativně lze korekci vypočítat pomocí regresní rovnice uvedené na Obr. 2B, vyjadřující závislost hodnoty korekce na obsahu dusíku v bio-oleji. Výsledky měření ukázaly, že bio-oleje obsahující více než 2 %hm. dusíku, nebo více než 0,5 mmol C=O/g by měly být podrobeny tomuto korekčnímu měření pro eliminaci podhodnocení obsahu karbonylů. Úpravou metody, která by měla být časem zahrnuta v normě ASTM E3146, lze získat přesnější informace o obsahu karbonylů v bio-olejích, cenné pro vývoj a optimalizaci výroby a úpravy bio-olejů.

Literatura

1. Šiman M., Krupka V., Kejla L., Straka P., Schulzke T., Souza dos Passos J., Biller P., Auersvald M.: Crucial correction of the Faix method for the determination of carbonyls in pyrolysis and hydrothermal liquefaction bio-oils with high nitrogen content, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 173, 106086, 2023

AUTOMATIZOVANÝ SYSTÉM VZORKOVÁNÍ DŘEVNÍ ŠTĚPKY

Jan Vojnik, Ing. Ondřej Hlaváček
Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, e-mail: jan.vojnik@vscht.cz

Klíčová slova: automatizace; vzorkování; technologie; dopravníky; identifikace; dřevní štěpka

Úvod

V rámci dotačního programu HEAT, proběhne modernizace teplárny v Mladé Boleslavi, cílem je snížení emisního faktoru CO_2. Dosavadní hlavní palivo, hnědé uhlí, bude nahrazeno biomasou. Modernizace zahrnuje veškeré úpravy TEPLÁRNY související se změnou palivové základny. V důsledku snížení výhřevnosti paliva dojde ke snížení parního výkonu stávajících uhelných kotlů K80 aK90 ze 140 t/h na 100 t/h. Deficit výkonu nahradí nový kotel K20 o parním výkonu 80 t/h, který bude spalovat pouze dřevní štěpku. Přípravu dřevní štěpky bude zajišťovat nové palivové hospodářství, které umožní dopravu a vykládku dřevní štěpky z železničních kontejnerů nebo nákladních automobilů.
Maximální kapacita vykládky bude 1 400 m^3/h. Součástí palivového hospodářství je systém úpravy rozměrů dřevní štěpky, separace kovů a skladování v uzavřených silech o celkové kapacitě 45 000 m^3.
Doprava dřevní štěpky z příjmových stanic bude probíhat prostřednictvím pásových dopravníků. Součástí dopravní linky je i magnetická separace feromagnetických materiálů. V dopravních cestách 4 dopravních linek je vždy umístěn hvězdicový třídič pro separaci nadrozměrných kusů dřevní hmoty, případně i kamenů a jiných cizích předmětů. Nadsítné se v pomaloběžném dvourotorovém drtiči podrtí na vyhovující frakci. Podsítné z hvězdicového třídiče a podrcený nadrozměrný materiál bude dopravován dopravníky dřevní štěpky do zásobních sil.
Odebírání vzorků je navrženo ve výsypkách pod hvězdicovými třídiči nadrozměrných kusů z důvodu zbavení se nežádoucích příměsí ve dřevní štěpce (DŠ). V každé výsypce bude instalováno zařízení na odběr vzorku, v momentu vykládky a v časovém odstupu chodu dopravníků k místu vzorkování. V průběhu dopravy DŠ z konkrétního kamionu, nebo kontejneru, je spuštěna vzorkovací sekvence. Bude odebráno 0,5 ÷ 1 kg dřevní štěpky jako reprezentativní vzorek. Pro volbu velikosti obalu bude použita nejmenší objemová hmotnost DŠ 200 kg/m^3.
Vytříděná DŠ jde přes otevřenou část šnekového dopravníku, umístěnou v prostoru svodu vytříděného materiálu pod třídičem. Tento šnek je spuštěn při vykládce kamionu či kontejneru několikrát a pomocí tohoto šneku je materiál odebrán a vsypán do násypky nad navazující dopravou k balící lince. Odběrný šnek bude nastaven na odběr několika vzorků, vždy tak aby odebral potřebné množství a přebytek vrátil reverzním chodem zpět do procesu dopravy, po nashromáždění potřebného počtu menších vzorků ve výsypce odběrného šneku se celý směsný vzorek posune k balícímu stroji, který vzorek uzavře do obalu a bude opatřen etiketou s údaji o dodavateli a dalšími potřebnými daty.
Po dokončení zabalení a označení pokračuje vzorek za pomoci systému dopravníků, či za pomoci úchopu až do prostoru skladu u laboratoře, kde je umístěn do skladovací kóje přistavené pod výpad z dopravy. Obal a zavření vzorku musí být co nejvíce těsné pro uchování vzorku beze změn od náběru po vyhodnocení v laboratoři. Po rozbalení vzorku bude obal ekologicky zlikvidován a nezpracované zbytky štěpky sesypané do vyčleněné nádoby, které budou po naplnění vráceny do procesu dopravy DŠ, například do volného kamionového stání, nebo do doplněného skluzu na jeden z dopravníků.
Strojně technologická zařízení pro dopravu vzorků dřevní štěpky do skladových boxů u laboratoře dle návrhu možného řešení tvoří:

- 4 ks zařízení na odběr vzorku
- 4 ks doprava do balení
- 4 ks balící zařízení
- 4 ks etiketovací zařízení
- 1 ks sběrný dopravník
- 1 kpl dopravníkový systém do skladu vzorků

Ovládání vzorkování z místního PLC (automatický intervalový odběr, signalizace zaplnění násypek). Údaje z PLC budou přenášeny do logistického systému pro elektronickou registraci a řízení dodávek DŠ. SW musí být připraven na variace různých zdrojů štěpky a umožnit jednoznačnou identifikaci odebíraného vzorku.

Řídící systém palivového hospodářství bude zajišťovat:

- Vykládku a dopravu dřevní štěpky do sil a dopravu ze sil do provozních zásobníků kotlů.
- Vzorkování pro různé varianty vykládky štěpky, balení, označení a dopravu vzorku z místa odběru do objektu SO112.
- Odesílání dat do logistického systému: identifikace vzorku s dodávkou, výsledky rozboru vzorku v laboratoři.
- Sběr a zpracování dat z provozu technologie, automatické řízení technologie dopravních linek.
- Přenos informací na výklopnu včetně uvolnění, nebo blokace vykládky štěpky ze železniční dopravy. Distribuce DŠ na různé dopravníkové linky (A, B, C, D) pomocí deskových uzávěrů.
- Přenos informací o místě vykládky štěpky u silniční dopravy (číslo rampy na zobrazovači u silniční váhy, distribuce na dopravníkové linky A, B, C, D pomocí deskových uzávěrů.)
- Komunikaci s místním PLC vzorkování a vizualizace do logistického systému.
- Komunikaci s ŘS používaném v laboratoři SO112.
- Priorita volby trasy v případě souběhu automobilové a železniční dopravy

Během uvádění do provozu bude nutné ověřit časový úsek, po který se DŠ vyskytuje na konkrétní dopravníkové lince a poté stanovit střední interval, při kterém bude docházet k odběru, aby byla zajištěna jednoznačná identifikace vzorku.

Použité metody

Projekt se nachází v přípravné fázi, metodika pro automatizovaný odběr a vyhodnocení vzorků dřevní štěpky bude tvořena v projekční fáze, předpokládaný začátek ve třetím kvartálu 2024. Veškeré postupy zde uvedené budou teprve ověřeny v praktickém provoze a podrobeny expertíze právě v projekční fázi.

Výsledky

Proces odebírání vzorků nebude ovlivnitelný třetími stranami ve prospěch konkrétního dodavatele. Dojde ke standardizaci postupu a vysoké opakovatelnosti. Zamezením výskytu osob v prašném a potencionálně nebezpečném prostředí dojde k navýšení bezpečnosti provozu. Inovativní přístup si vyžádal zavedení nových postupů, speciálně vývoj balící linky pro DŠ.

Závěry a diskuse

Proces odběru dřevní štěpky se povedlo díky výběru vhodné technologie plně automatizovat. Zadání projektu vedlo k inovativnímu přístupu a nutnosti použít nestandartní technologie. V oblasti balení vzorků do plastových obalů, je dokonce zařízení teprve ve vývoji a bude se jednat o český unikát.

Literatura

1. Interní technické standardy ŠKODA AUTO.
2. ČSN EN ISO 18135, 2019: Tuhá biopaliva – vzorkování.

POROVNÁNÍ IMPREGNOVANÝCH SILIKAGELŮ

Daniel Vízner, Ing. Veronika Kyselová, Ph.D.
Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, e-mail: viznerd@vscht.cz

Klíčová slova: silikagel; polyethylenimin; impregnace; sorpce; oxid uhličitý

Úvod

Během práce byly impregnovány dva druhy adsorpčních materiálů, jeden čistý silikagel a druhý materiál pod obchodním jménem Envisorb B+, který je složený z 85 % SiO_2 a zbytek z aktivního uhlí. Jako impregnační činidlo byl na základě literární rešerše použit polyethylenimin, který by měl zabudováním dusíkatých funkčních skupin do matrice materiálu zvýšit sorpční kapacitu pro záchyt CO_2 u jednotlivých upravených materiálů [1]. Cílem bylo porovnat různé způsoby impregnace vybraných materiálů a následně zjistit vlastnosti upravených materiálů (např. elementární složení, BET povrch, distribuce pórů a objem pórů). Vybrané materiály byly dále použity pro sorpci oxidu uhličitého při teplotě 50 °C.

Použité metody

Byly zvoleny dva různé způsoby impregnace, podtlaková impregnace při laboratorní teplotě a ultrazvuková impregnace při 50 °C. Pro oba vybrané materiály byly otestovány obě metody impregnace a na základě množství impregnantu v matrici materiálu se určí efektivnější metoda impregnace.

Obr. 1: Aparatura pro podtlakovou impregnaci

Obr. 2: Aparatura pro ultrazvukovou impregnaci

Obr. 3: Sušárna se vzorky v exsikátoru, na který je připojený měřící vak naplněný CO_2

Výsledky

Vzhledem k množství uchyceného impregnačního materiálu a také z hlediska sorpčních vlastností, má zatím nejlepší vlastnosti silikagel připravený podtlakovou impregnací.

Literatura

1. Kyselová, V.; Vysloužil, J.; Ciahotný, K. Příprava impregnovaných materiálů pro záchyt CO_2. Paliva 2018, 4, 100–104.

PYROLÝZA VYBRANÝCH ODPADNÍCH MATERIÁLŮ PRO JEJICH ENERGETICKÉ A MATERIÁLOVÉ VYUŽITÍ

Bc. Tereza Kochová, Ing. Siarhei Skoblia, Ph.D.
Ústav plynných a pevných paliv a ochrany prostředí, e-mail: tereza.kochova@vscht.cz

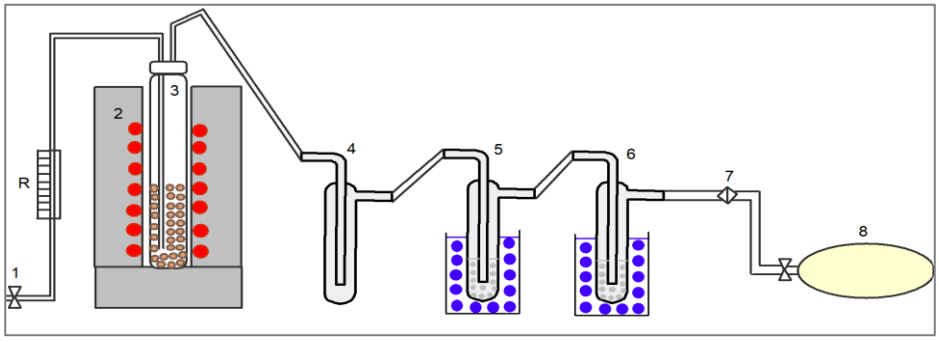
Klíčová slova: pyrolýza; biomasa; termický proces; sekvestrace uhlíku; posklizňové zbytky

Úvod

Biomasa je přírodní substancí vznikající fotosyntézou z CO_2 přítomného v atmosféře. Termochemickou konverzí různých typů odpadní biomasy můžeme získat různé užitečné produkty vhodné pro současnou výrobu energie a materiálové použití. Podle reakčních podmínek lze termochemickou konverzi rozdělit na tři základní termické děje – spalování, zplyňování a pyrolýzu. Pyrolýza je termochemický proces probíhající za nepřístupu vzduchu v teplotním rozmezí 300 až 1 000 °C. Při procesu vzniká pevný uhlíkatý zbytek, kondenzující (kapalné) produkty a plynné produkty. Pevný uhlíkatý zbytek obsahující převážně uhlík (až 90 %), je zkoncentrovanou formou původně zachyceného CO_2 z atmosféry (1 g čistého uhlíku je ekvivalentní 3,7 g CO_2). Tento zbytek také bývá označován termínem biochar. Jeho použití v zemědělství jakožto složky zlepšující vlastnosti půdy umožňuje nízkonákladovou celoplošnou sekvestraci CO_2 a přispívá tak ke snížení množství oxidu uhličitého v atmosféře [1]. Přídavkem biocharu do půdy lze napomáhat jejímu provzdušnění, přístupu vody ke kořenům, zadržování nutrientů a tím lze i zlepšit účinnost hnojiv [2]. Plynné a kapalné produkty procesu pyrolýzy lze použít k výrobě tepelné a po její konverzi i elektrické energie a výsledkem celého postupu tak může být kombinovaná výroba elektrické a tepelné energie se zápornými emisemi oxidu uhličitého. Cílem této práce je zjištění vlivu teploty pyrolýzy na distribuci produktů pyrolýzy posklizňových zbytků mezi pevné, kapalné a plynné produkty pyrolýzy a dále detailnější analýza vznikajících pyrolýzních produktů.

Použité metody

Pro samotné pyrolýzní experimenty byla využita aparatura sestavena z kovového reaktoru a elektricky vytápěné pece s regulací teploty. Uzávěr reaktoru byl opatřen bočním vstupem pro možnost proplachu inertním plynem, kterým bylo hélium. Produkty vystupující z reaktoru byly vedeny odběrovou tratí osazenou baňkou a chlazenými absorpčními nádobkami, do kterých byl zachycován kondenzující podíl pyrolýzních produktů dále byl produkt veden přes fritu do plynotěsného vaku o objemu 10 l. Schéma aparatury je uvedeno na Obr. 1.



Obr. 1: Schéma pyrolýzní aparatury; R – elektrický regulátor průtoku inertního plynu; 1 – přívod inertního plynu (He); 2 – pyrolýzní pec; 3 -kovový reaktor; 4 – baňka na jímání kapalného produktu; 5, 6 – promývací baňky naplněné skleněnými kuličkami umístěné v chladicí lázni s ledovou tříští; 7 – porézní skleněný filtr (frita); 8 – plynotěsný vak o objemu 10 l

Experiment byl proveden za teploty 600 °C a probíhal po dobu 2 hodin. Pro stanovení jednotlivých produktů pyrolýzy byla použita gravimetrická metoda, kdy jednotlivé části pyrolýzní aparatury byly zváženy před experimentem (včetně prázdného kovového reaktoru) a po ukončení experimentu. Shromážděný plyn byl podroben chromatografické analýze, bylo zjištěno jeho složení, změřen celkový objem a díky tomu také byla spočítána hodnota spalného tepla, produkce plynu, a také jeho hmotnost, která byla použita pro výpočet hmotnostní bilance. Pevné a kapalné produkty pyrolýzy byly použity pro stanovení fyzikálních a chemických vlastností potřebných pro vypočet energetické bilance a obsahu uhlíku

v původním materiálu a pevném uhlíkatém zbytku. K experimentu byl použit vzorek posklizňového zbytku vznikajícího při zpracování různých zemědělských plodin.

Výsledky

Výsledný podíl distribuce jednotlivých produktů je uveden v Tab. 1. Produkt pyrolýzy byl z 26,06 % tvořen pevným pyrolýzním zbytkem o spalném teple 24,61 MJ/kg, z 56,08 % kapalným podílem o spalném teple 14,68 MJ/kg a 16,51 % tvořil plynný produkt se spalným teplem 13,64 MJ/m^3. Celková suma naměřených produktů pyrolýzy dosáhla 98,7 %. Ve stejné tabulce jsou uvedeny závěry energetické bilance jednotlivých složek pyrolýzního procesu. Pro základ bylo použito množství energie uvolněné při spalování 1 kg testovaného materiálu (15,929 MJ/kg). Největší podíl energie byl zachycen v kondenzovaných kapalných pyrolýzních produktech (51,7 %). Značná část energetického obsahu zůstala v uhlíkatém pyrolýzním zbytku (40,3 %). Plyn měl v důsledku vysokého obsahu oxidu uhličitého (44,6 %) nižší hodnotu spalného tepla (13,6 MJ/m^3) a s celkovou produkcí 123 m^3/t obsahoval pouze 10,5 % vstupní energie použitého materiálu. Celkový obsah využitelné energie všech produktů pyrolýzy má hodnotu 102,5 % vůči využitelné energii pyrolyzovaného vzorku.

Tabulka 1: Hmotnostní a energetická bilance produktů pyrolýzy při teplotě 600 °C

Produkty pyrolýzy	Pevný zbytek	Kapalný kondenzát	Plyn	Suma
Hmotnostní bilance produktů pyrolýzy				
Výtěžek, %	26,06	56,08	16,51	98,65
Energetická bilance produktů pyrolýzy				
Podíl energie, %	40,30	51,70	10,50	102,49

Na základě získaných údajů lze konstatovat, že primární pyrolýzní plyn obsahující kondenzující a plynné složky má více než 60% podíl energie z původního materiálu a může být použit pro kombinovanou výrobu elektrické energie a tepla (KVET). Uhlíkatý zbytek obsahuje dalších 40 % energie původního materiálu a také může být použit ve spalovacích procesech. Specifické vlastnosti uhlíkatého zbytku, mezi které patří vysoký obsah popele (21 %), uhlíku (66 %) a dusíku (3,3 %) umožňují i jeho použití jako pomocného aditiva do půdy. Díky tomu lze dosáhnout zvýšení kvality a úrodnosti půdy, ale mimo jiné i snížení emisí CO_2 do atmosféry ve srovnání s přímým spalováním původního materiálu. Z jednoho kilogramu původního materiálu při pyrolýze vzniká 261 g uhlíkatého zbytku, obsahujícího 173 g čistého uhlíku (ekvivalentní 634 g CO_2). Původní materiál obsahuje 394 g čistého uhlíku (ekvivalentní 1445 g CO_2) zachyceného z atmosféry. Zakomponování uvedeného materiálu do půdy tak přispěje ke snížení emisí CO_2 na 44 % ve srovnání se spalováním původního materiálu. Přitom více než 60 % energie původního materiálu může být použito pro výrobu tepla a elektrické energie. Na uvedený proces lze nahlížet jako na proces výroby elektrické energie se zápornými emisemi CO_2.

Závěry a diskuse

Provedením pyrolýzního experimentu bylo zjištěno, že vybraný materiál lze pomocí pomalé pyrolýzy transformovat na pevné, kapalné a plynné produkty. Lze konstatovat, že distribuce produktů vzniklých pyrolýzou odpadní fytomasy, tedy materiálu složeného především z celulózy, hemicelulózy a ligninu, odpovídá distribuci produktů uvedené v dostupné publikované literatuře [3, 4].

Za uvedených podmínek je z původní hmotnosti zhruba čtvrtina transformována v pevný uhlíkatý pyrolýzní zbytek. O této části pyrolýzního produktu lze uvažovat jako o produktu zlepšujícímu vlastnosti půdy a snižujícímu emise CO_2.

Další práce je zaměřena na studium vlivu teploty na distribuci produktů pyrolýzy a jejich vlastností.

Literatura

1. Kalus, K., J.A. Koziel, and S. Opalinski, A Review of Biochar Properties and Their Utilization in Crop Agriculture and Livestock Production. Applied Sciences-Basel, 2019. 9(17): p. 16.
2. Qambrani, N.A., et al., Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. 79: p. 255-273.
3. Barger, A., Skoblia, S., Studium produktů pyrolýzy vzorku dřevních peletpři vsázkové pyrolýze v rozpezí teplot 400 až 800 °C. Energie z biomasy XI. – odborný seminář, 2010.
4. Pang, Y.O., Yan, Y., Foo, D.C.Y., Sharmin, N., Zhao, H., Lester, E., Wu, T., Pang, C.H., The influence of lignocellulose on biomass pyrolysis product distribution and economics via steady state process simulation. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021. 158. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104968.

BIOPLYN VS SOFC

Dorian Manto, Ing. Alice Vagenknechtová, Ph.D.
Ústav plynných a pevných paliv a ochrany prostředí, e-mail: mantod@vscht.cz

Klíčová slova: palivové články SOFC; bioplynové stanice; využití bioplynu v SOFC; demonstrace jednotky SOFC v praxi; porovnání SOFC se spalovacím motorem

Úvod

V současné době se jeví využití bioplynu v palivových článcích jako nový zajímavý zdroj obnovitelné energie. V rámci výzkumné práce bylo testováno složení bioplynu z vybrané atypické bioplynové stanice v Čechách a byla posouzena možnost jeho využití v palivových článcích typu SOFC. Práce je dále zaměřena na stanovení provozních parametrů energetické soustavy bioplynové stanice s ohledem na specifika využití systému palivových článků SOFC. Součástí práce je prezentace provozních parametrů experimentální jednotky DEMO SOFC (Collegno, Itálie). Na závěr budou diskutovány možné provozní, ekonomické a environmentální aspekty energetického využití bioplynu v palivových článcích.

Bioplynová stanice je flexibilní a spolehlivý zdroj obnovitelné energie, který se využívá tam, kde je možné anaerobickým rozkladem vstupujícího materiálu produkovat biometan. Tato zařízení se typicky nacházejí na čistírnách odpadních vod (ČOV), dále je však můžeme nalézt i na farmách zpracujících zemědělský odpadní materiál, či vybraných skládkách. Bioplynové stanice tak představují zajímavý způsob, jakým získat energii z odpadních a druhotných biologických surovin.

Palivové články typu Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) jsou elektrochemická konverzní zařízení, která oxidací paliva generují elektrický proud. Materiálem elektrod využívaných v tomto typu palivových článků je cermet (nejčastěji 8 % YSZ) s příměsí katalyzátoru niklu. Díky tomu, že se nejedná o katalyzátor drahého kovu jsou palivové články typu SOFC ekonomicky výhodnější (oproti jiným typům palivových článků), to je však vykoupeno možnou nevýhodou z hlediska nutnosti provozu za velmi vysokých teplot, rámcově v rozmezí 700 až 1000 °C, a s ní spojená možná rizika ovlivňující zejména cyklickou životnost a mechanickou odolnost tohoto typu palivových článků. Nespornou výhodou je však jejich relativně vysoká elektrická účinnost, která dosahuje více, než 50 %. Další zajímavou vlastností plynoucí z provozu palivových článků typu SOFC je možnost využití vysokopotenciálového tepla výstupního proudu. Vzhledem k tomu, že je v tomto typu palivových článků použitý jako katalyzátor nikl, podléhá i toto zařízení tzv. otravě katalytickými jedy. Rámcově se jedná o sirné sloučeniny s nejvyšší pozorností upřenou na koncentraci H_2S, která musí pro dlouhodobě bezproblémový provoz jednotky dosahovat pod 1mg/m^3 zpracovaného paliva.

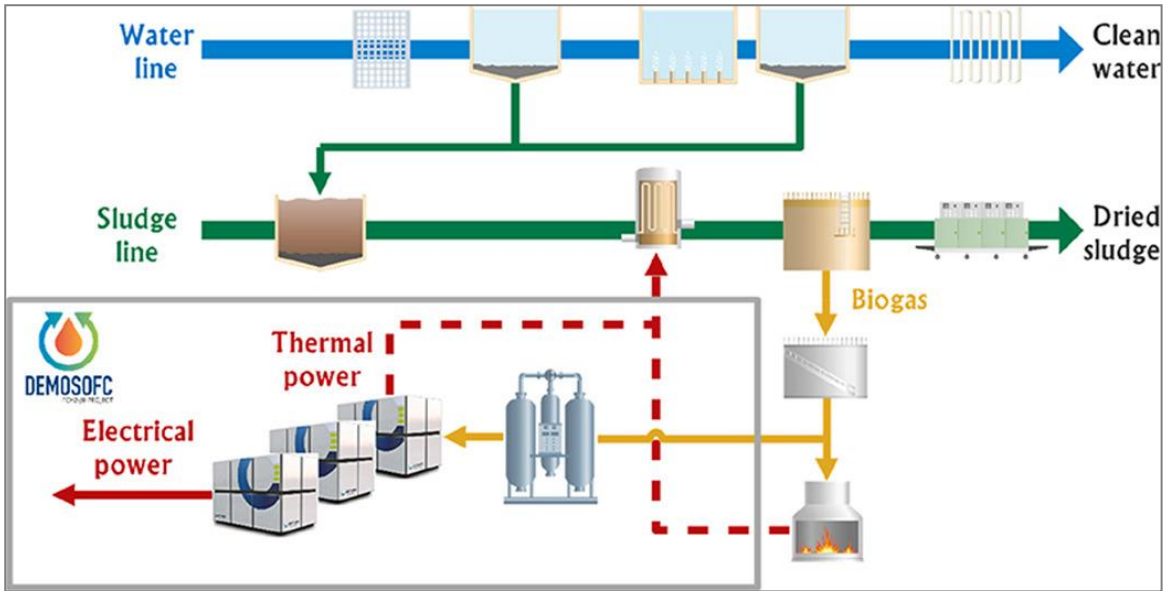
Spojením těchto dvou technologií se tedy otevírá zajímavá představa využití palivových článků SOFC v bioplynových stanicích. Práce se dále zaměřuje na rešerši práce zveřejněné z experimentální jednotky DEMO SOFC v Collegnu, Itálii, podpořené v rámci dotačního titulu Horizont 2020 Evropskou Unií. Schéma jednotky je znázorněno na Obr. 1.

Použité metody

V rámci projektu DEMO SOFC byly koncipovány tři jednotky SOFC od finské společnosti Convion, která se specializuje na palivové články typu SOFC. Výkon jednotek měl dosahovat 174kW$_e$ a měl disponovat elektrickou účinností vyšší, než 50 %. Realizovaný počet modulů byl však nižší, instalovaný výkon tak činil 116 kW$_e$ a počet SOFC modulů byl snížen na dva.

Čištění bylo založeno na vhodné kombinaci in-situ a ex-situ technologií. Za in-situ technologii byla použita mikro-aerační jednotka. Ex-situ dekontaminační zařízení bylo zkonstruováno za účelem odstranění nežádoucích sirných sloučenin a siloxanů a bylo tvořeno náplňovými kolonami naplněnými adsorbenty CKC a C63, přičemž použité množství těchto adsorbentů bylo 2 × 250 kg. Typ, množství a provozní podmínky ex-situ čistící jednotky byly určeny dlouhodobým sledováním složení místního bioplynu a také předcházejícími výzkumnými pracemi. Z dlouhodobého hlediska vykazovala kaskáda čistících reaktorů velmi vysoké účinnosti (H_2S pod mezí detekce MS-GC) a dlouhodobá životnost byla po 7 700 h provozu jednotky stanovená jako velmi dobrá, s vypočteným minimálním hmotnostním procentem kapacity síry adsorbentu na 1,83 % (jednotka dále pracovala mnoho tisíc hodin po tomto výpočtu v 7 700 h provozu). Provozem jednotky DEMO SOFC tak bylo potvrzení proveditelnosti použití palivových článků SOFC pro menší a střední bioplynové stanice. Oba instalované moduly palivových článků společnosti Convion dosáhly celkové doby provozu přesahující 10 000 h. Součástí práce byla také úspěšná demonstrace

technologie čištění bioplynu za použití impregnovaného aktivního uhlí. Na Závěr práce byla provedena také detailní ekonomická analýza, jejímž výsledkem bylo zdůraznění významu potřeby poklesu ceny obdobných systémů, jenž by se měl pohybovat na 71 % snížení vstupní investice, aby byl tento energetický systém ekonomicky konkurenceschopný.



Obr. 1: Schéma jednotky DEMO SOFC

Závěry a diskuse

Závěrem nastíněné vlastnosti a parametry palivových článků typu SOFC použitých pro energetické využití bioplynu jsou dále podpořeny sníženými environmentálními dopady systému oproti stávajícímu využití spalovacích agregátů. Vzhledem k čistotě vstupujícího bioplynu je vystupující odpadní plyn takřka bez nebezpečných kontaminantů, což má pozitivní dopad na celkovou environmentální bilanci bioplynové stanice.

Literatura

1. Veselá K., Ciahotný K., Procházková A., Veronika Vrbová, 2010: Odstraňování sulfanu z bioplynu, Paliva 2010, 21-2.
2. Wasajja H., Ralph E.F. Lindeboom R. E.F., van Lier J.B., Aravind, P.V., 2020: Techno-economic review of biogas cleaning technologies for small scale off-grid solid oxide fuel cell applications, https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382019310227.
3. SulfaTreat H_2S removal adsorbents: https://www.slb.com/products-and-services/innovating-in-oi l-and-gas/well-production/production-chemicals-and-services/sulfatreat-h2s-removal-adsorbents
4. Vojtovič A., Vagenknechtová, A., 2021: Testování uhlíkatých filtrů pro záchyt sulfanu. In Studentská vědecká konference VŠCHT Praha, Studentská vědecká konference.
5. Gandiglio, M., Lanzini, A., Santarelli, M., et al., 2020: Results from an industrial size biogas-fed SOFC plant (the DEMOSOFC project) [Online], https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919329386?via%3Dihub.
6. Gandiglio, M., Oluleye, G., Santarelli, M.; et al. 2021: Pathways to commercialisation of biogas fuelled solid oxide fuel cells in European wastewater treatment plants https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261920315439.

ZACHYTÁVÁNÍ ATMOSFÉRICKÉHO CO_2 SORPČNÍMI MATERIÁLY

Jan Drábek, Ing. Lenka Polívková, Ph.D.
Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, e-mail: jan.drabek@vscht.cz

Klíčová slova: direct Air Capture; CO_2; adsorpce; aktivní uhlí; molekulová síta

Úvod

DAC (Direct Air Capture) je technologie, která využívá chemických, nebo fyzikálních interakcí sorpčního materiálu s atmosférou a slouží k separaci oxidu uhličitého přímo ze vzduchu. Tato technologie tudíž není závislá na žádném konkrétním místě souvisejícím se zdrojem emisí CO_2 a DAC stanice tak můžou být vystaveny v jakýchkoliv lokalitách dle potřeby [1, 2, 3].
K záchytu CO_2 jsou využívány sorpční materiály, které jsou schopny selektivně extrahovat CO_2 přímo ze vzduchu. Takto separovaný CO_2 je následně možné uvolnit z matrice během regenerace, změnou teploty, tlaku či kombinací obou metod. Získaný oxid uhličitý lze využívat pro výrobu průmyslových látek či jiných komodit nebo může být transportován k podzemním rezervoárům, do kterých je ukládán technologií CCS (Carbon Capture and Storage) [4, 5]. Nejběžněji používaná metoda pro uvolnění adsorbovaného CO_2 z adsorpčního materiálu je PSA (Pressure Swing Adsorption) či TSA (Temperature Swing Adsorption). PSA funguje na principu snížení tlaku a následné desorpce plynů. TSA pro desorpci oxidu uhličitého používá ohřev materiálu. Největšími překážkami pro využití DAC je degradace sorbentu (chemická stabilita), zachování sorpčních vlastností materiálů při jejich opakovaném použití, nízká koncentrace CO_2 ve vzduchu (421 ppm ~ 770 $mg \cdot m^{-3}$), vlhkost ve vzduchu a cena regenerace, která se liší dle druhu adsorbéru [3].
DAC dělíme podle typu sorpčního materiálu na S-DAC (Solid Direct Air Capture) a L-DAC (Liquid Direct Air Capture). S-DAC využívá pevných sorbentů, jako jsou například zeolity, aktivní uhlí, MOF (Metal Organic Framework), pevné bazické sorbenty nebo sorbenty se zabudovaným aminem do matrice. L-DAC využívá kapalných sorbentů, jako je monoethanolamin (MEA), diethanolamin (DEA), methyldiethaloamin (MDEA) a kapalné hydroxidy [$Ca(OH)_2$, KOH, NAOH] [3, 4]. Získaný CO_2 má vysokou čistotu, a tedy i širokou škálu využití v průmyslu – může být využit například k výrobě methanolu, močoviny, kyseliny mravenčí nebo kyseliny salicylové. Je finančně a logisticky výhodné, díky možnosti vystavět jednotku DAC mimo zdroj znečištění, postavit tuto jednotku v místě využití CO_2, nebo v jeho blízkost (in-situ) a vyhnout se tak dopravě CO_2, spojené s dalšími náklady [1, 3].

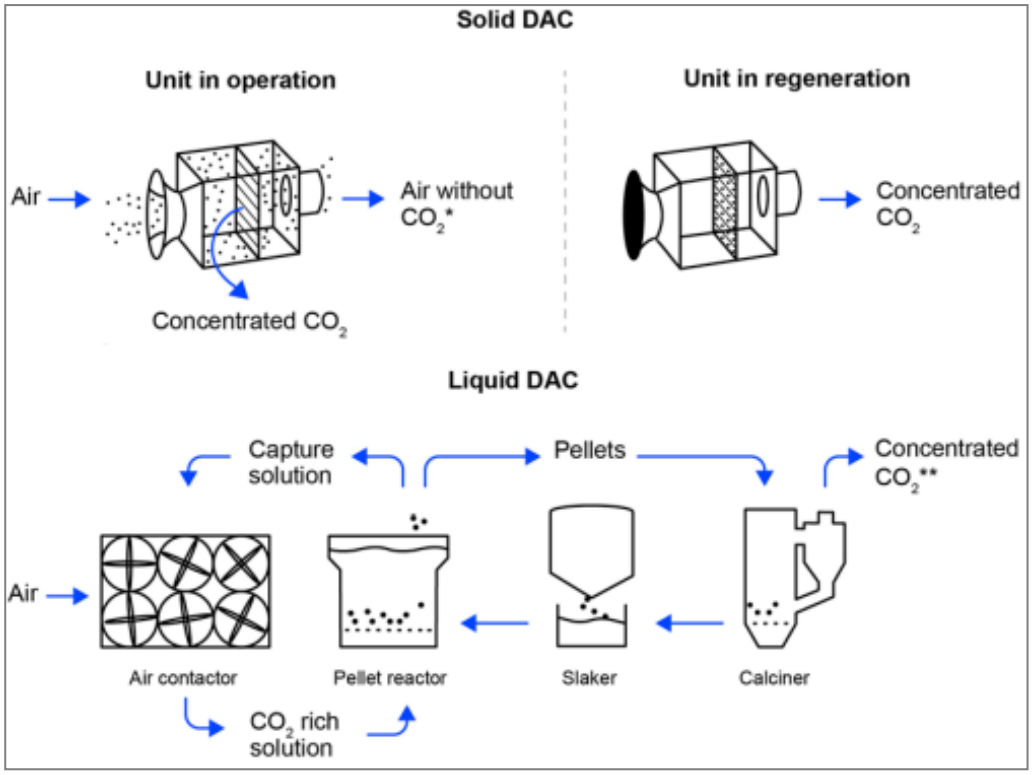
Použité metody

K testování bylo na základě rešerše vybráno šest pevných sorpčních materiálů typu zeolitů, aktivního uhlí a MOF, přesněji molekulové síto Calsit 5A, molekulové síto 13X, aktivní uhlí SC40, aktivní uhlí C46 a Envisorb B+ (kombinovaný sorbent SiO_2 a aktivního uhlí). Tyto materiály byly vybrány kvůli jejich nízké ceně, snadné dostupnosti, dobrých sorpčních vlastností vůči CO_2 a snadnosti manipulace.
Pro jednotlivé typy materiálů byly (budou) stanoveny jejich základní vlastnosti, a to hodnota BET povrchu, distribuce pórů a jejich pevnost.
Schopnost materiálů zachytávat CO_2 o nízkých koncentracích bude testována třemi způsoby:

- na průtočné aparatuře;
- statickým experimentem;
- na přístroji DVS Advantage 2.

Na průtočné aparatuře jsou vzorky zapojeny paralelně a prochází jimi vysušený vzduch s koncentrací CO_2 420 až 500 ppm (767 až 915 $mg \cdot m^{-3}$). Vzorky jsou umístěny v boxu, ve kterém je kombinací chlazení a ohřevu zajištěna konstantní teploty 20 °C. Je pravidelně sledován přírůstek hmotnosti adsorpčních materiálů až do konstantní hmotnosti (stav nasycení sorbentu).
Pomocí statického experimentu je testována schopnost záchytu CO_2 z okolního prostředí, kdy sorbenty nejsou umístěny do proudu plynu, ale jsou umístěny do exsikátoru a ten je naplněn vysušeným vzduchem. Bude sledován přírůstek hmotnosti až do nasycení sorbentů (do konstantní hmotnosti).
Na přístroji DVS Advantage 2 bude testována sorpční kapacita sorbentů pro CO_2, přičemž bude používána směs dusíku a oxidu uhličitého (420 ppm CO_2).

Získaný CO_2 má vysokou čistotu, a tedy i širokou škálu využití v průmyslu – může být využit například k výrobě methanolu, močoviny, kyseliny mravenčí nebo kyseliny salicylové. Je finančně a logisticky výhodné, díky možnosti vystavět jednotku DAC mimo zdroj znečištění, postavit tuto jednotku v místě využití CO_2, nebo v jeho blízkost (in-situ) a vyhnout se tak dopravě CO_2, spojené s dalšími náklady [1, 3].



Obr. 1: Schéma S-DAC a L-DAC [5]

Závěry a diskuse

Experimenty v současnosti právě probíhají a jejich výsledky tudíž nejsou prozatím publikovatelné. Výsledky experimentů budou uvedeny v bakalářské práci a budou součástí plánované publikace.

Literatura

1. Eric C. Okonkwo; Ahmed AlNouss; Muhammad Shahbaz; et al. Developing integrated direct air capture and bioenergy with carbon capture and storage systems: progress towards 2 °C and 1.5 °C climate goals. *Energy Conversion and Management* **2023**, *296*, 117687.
2. Tansu Galimova; Manish Ram; Dmitrii Bogdanov; et al. Global demand analysis for carbon dioxide as raw material from key industrial sources and direct air capture to produce renewable electricity-based fuels and chemicals. *Journal of Cleaner Production* **2022**, *373*, 133920.
3. L. Jiang; W. Liu; R.Q. Wang; et al. Sorption direct air capture with CO2 utilization. *Progress in Energy and Combustion Science* **2023**, *95*, 101069.
4. Ahmed Sodiq; Yasser Abdullatif; Brahim Aissa; et al. A review on progress made in direct air capture of CO_2. *Environmental Technology & Innovation* **2023**, *29*, 102991.
5. IEA (2022), *Direct Air Capture 2022*, IEA, Paris https://www.iea.org/reports/direct-air-capture-2022, License: CC BY 4.0.

POROVNÁNÍ SORPČNÍCH KAPACIT OXIDU UHLIČITÉHO U VYBRANÝCH PORÉZNÍCH MATERIÁLŮ

Jiří Zlámal, Ing. Veronika Kyselová, Ph.D.
Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, e-mail: Jiri.Zlamal@vscht.cz

Klíčová slova: adsorpce; oxid uhličitý; dynamická sorpce par; adsorpční materiály; specifický povrch materiálu

Úvod

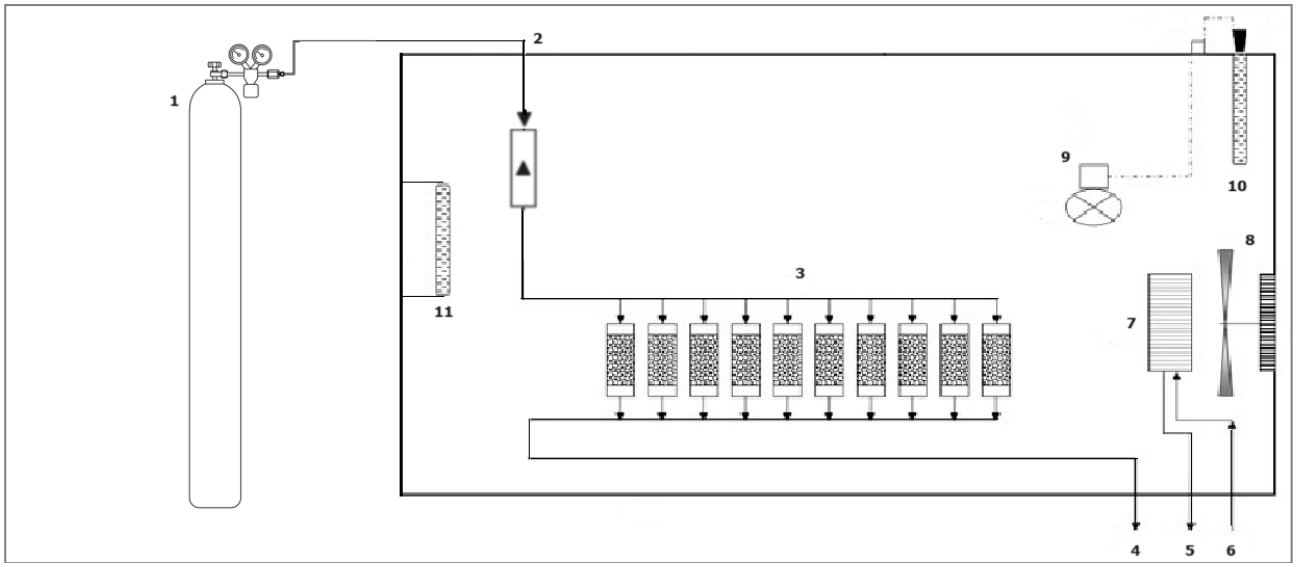
Záchyt oxidu uhličitého a jeho případné zpracování či uskladnění je efektivní způsob, jak mohou průmyslové podniky lépe hospodařit při nákupu emisních povolenek, a také snížit svou uhlíkovou stopu, tudíž i dopad jejich provozu na životní prostředí. Jednou z možností záchytu je adsorpce CO_2 ze spalin pomocí porézních materiálů.
Nejběžněji používanými materiály při nízkoteplotní sorpci jsou látky na bázi aktivního uhlí a zeolitů [1]. V literatuře je nejčastěji zmiňováno devět základních druhů porézních adsorbentů, kdy se každý druh vykazuje rozličnými vlastnostmi ovlivňujícími sorpční kapacitu nebo jiné charakteristiky související s použitím v praxi, jako je například afinita k vodě nebo velikost a distribuce pórů [1, 2]. Cílem práce bylo určit materiály pro následné proměření jejich strukturních vlastností a sorpčních kapacit.

Použité metody

Strukturní vlastnosti porézních materiálů byly měřeny v přístroji Coulter SA 3100 (viz Obr. 1). Před měřením bylo provedeno odplynění vzorku při 150 °C po dobu 240 minut za vakua. Následně byla provedena adsorpce a desorpce dusíkem za teploty -196 °C a z adsorpční izotermy byly dopočteny požadované hodnoty. Parametry specifického povrchu byly vyhodnoceny při nízkém relativním tlaku dusíku 0,1 – 0,3, celkový objem pórů při relativním tlaku dusíku blízkém jedné [1].

Obr. 1: Přístroj Coulter SA 3100 (vlevo) a DVS Advantage 2 (vpravo)

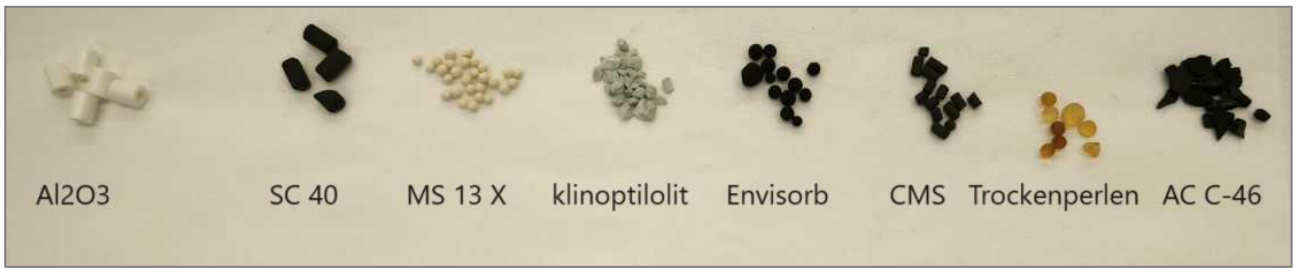
Měření sorpční kapacity metodou dynamické sorpce par probíhalo na přístroji DVS Advantage 2 (viz Obr. 1) a na průtočné aparatuře pro měření více vzorků najednou (viz Obr. 2). Vzorky byly před měřením aktivovány při 150 °C a před manipulací uloženy v exsikátoru, aby bylo zamezeno sorpci vzdušné vlhkosti. Byl pozorován příbytek hmotnosti do dosažení konstantní hmotnosti. Obě zařízení byla temperována na požadovanou teplotu a případně ohřívána, či chlazena.



Obr. 2: Schéma aparatury pro průtočné gravimetrické měření; 1 – tlaková lahev s modelovou směsí plynů, 2 – vstup plynu do aparatury s průtokoměrem Bronkhorst, 3 – adsorbéry se vzorky, 4 – výstup plynu do digestoře, 5 – výstup chladící vody, 6 – vstup chladící vody, 7 – chladič, 8 – ventilátor, 9 – infralampa, 10 – teploměr, 11 – kontrolní teploměr

Použité materiály

Na Obr. 3 jsou materiály, které byly vybrány pro další měření a jejich vzájemné porovnání.



Obr. 3: Vybrané porézní materiály

Závěry a diskuse

U komerčních materiálů stále probíhá nízkoteplotní sorpce oxidu uhličitého při teplotách 20 °C a 40 °C dle výše popsaných metod.

Literatura

1. Ciahotný, K.; Vrbová, V.; Smutná, J. Příprava a testování adsorbentů pro separaci oxidu uhličitého ze spalin. Paliva 2014, 6 (4), 97-102. DOI: https://doi.org/10.35933/paliva.2014.04.01.
2. Staf, M.; Kyselová, V. Searching for a cost-effective method of determining sorption properties for the industrial use of CO2 capture. Chemical Papers 2023, 77 (10), 6217-6233. DOI: 10.1007/s11696-023-02933-x.
3. Siriwardane, R. V.; Shen, M.-S.; Fisher, E. P.; Poston, J. A. Adsorption of CO2 on Molecular Sieves and Activated Carbon. Energy & Fuels 2001, 15 (2), 279-284. DOI: 10.1021/ef000241s.

SYNTÉZA A TESTOVÁNÍ KATALYZÁTORŮ NA BÁZI MoO_3

Adam Vojtovič, Ing. Alice Vagenknechtová, Ph.D.
Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, e-mail: adam.vojtovic@vscht.cz

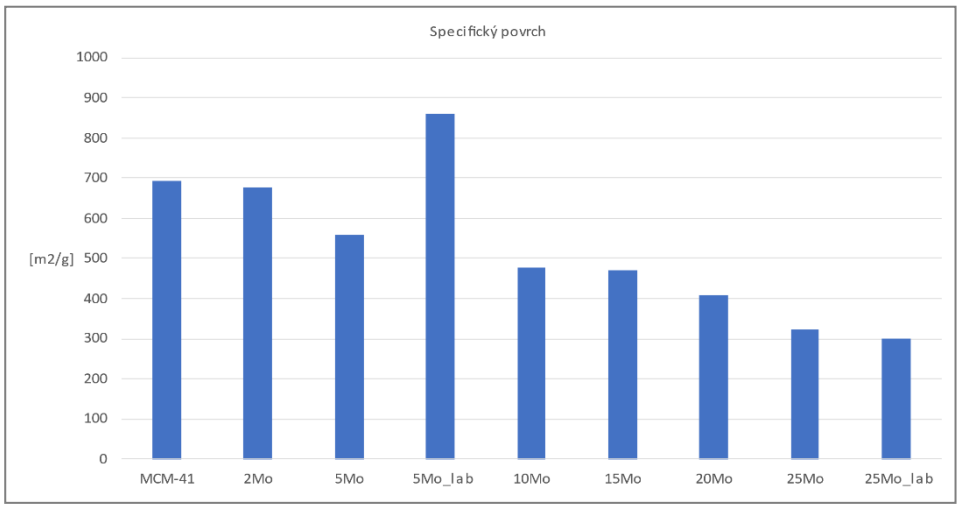
Klíčová slova: dynamická sorpce par (DVS); analýza povrchu materiálů (BET); MCM-41; oxid molybdenový (MoO_3); rentgen-fluorescenční spektrometrie (XRF)

Úvod

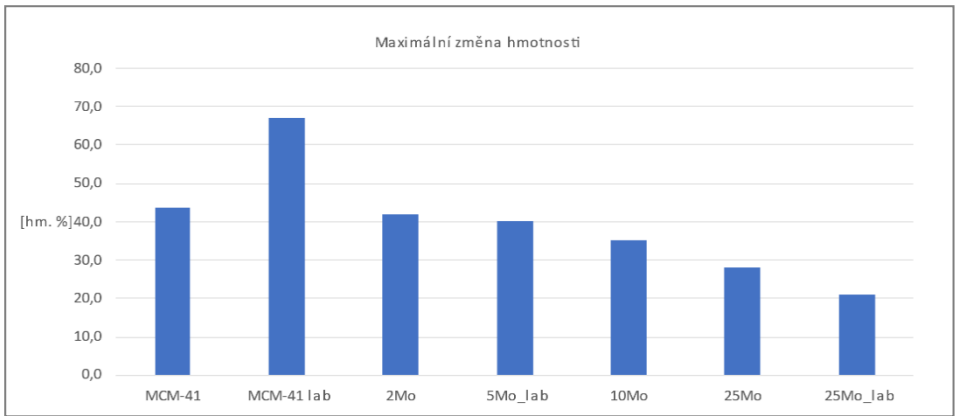
V rámci výzkumné práce byl testován katalyzátor na bázi oxidu molybdenového, který se používá v různých typech reakcí za účelem ovlivnění reakčních podmínek. Cílem práce bylo otestovat a porovnat nosiče s různými poměry impregnací molybdenem. Vybraný nosič pocházel z komerční sféry, současně byl ale v laboratorních podmínkách vyroben jiný, který byl také impregnován. U obou byly porovnávány základní parametry. Vlastnosti katalyzátoru se mění podle množství nanesené impregnace na plochu pórů nosiče. Za použití metody dynamické sorpce par a analýzy povrchu materiálu byl zkoumán průmyslový nosič MCM-41 s různým obsahem impregnace oxidu molybdenového a laboratorně vyrobený nosič.

Použité metody

Příprava MCM-41 a jeho následná impregnace. Do kádinky obsahující demineralizovanou vodu (120 ml) zahřátou na 30 °C byl přidán hexadecyltrimethyl-ammonium bromid (2,4 g, 6,59 mmol), po jehož rozpuštění byl do kádinky přilit 26 % vodný roztok amoniaku (10 ml, 534,35 mmol). Směs byla míchána 10 minut a poté byl pomalu přilit tetraethylorthosilikát (10 ml). Po cca 18 hodinách míchání byl pevný podíl zfiltrován, promyt demineralizovanou vodou a ethanolem a vysušen v sušárně (100 °C, 2 h). Silikátový materiál byl následně kalcinován při 550 °C 3 hodiny pod dusíkovou atmosférou a poté cca 8 hodin pod vzduchem. Byly připraveny vzorky 5Mo a 25Mo podle jejich obsahu oxidu molybdenového ve směsi s připraveným MCM-41. V daném množství byly smíchány ve destilované vodě a po dostatečné homogenizaci byly destilovány na vakuové odparce. Vzorky byly poté usušeny a kalcinovány při 450 °C [1]. Obsah oxidu v katalyzátorech byl měřen metodou XRF [2]. Měření specifické plochy katalyzátoru pomocí metody BET je běžně používaná metoda. Specifická plocha je klíčovým parametrem, protože poskytuje informace o aktivních místech katalyzátoru a jeho potenciálu pro katalýzu reakcí. Z isotermy, kterou definuje množství adsorbovaného inertního plynu dusíku na relativní tlak, získáme nejen specifický povrch vzorku, ale také zajímavé informace o pórech a vlastnostech vzorku [3].
Dynamická sorpce par (DVS) je metoda používaná ke studiu interakce mezi pevným materiálem a vodní párou nebo jinými těkavými rozpouštědly. Tato metoda je běžně využívána ke zkoumání a chování materiálů při sorpci/desorpci vlhkosti, včetně polymerů, katalyzátorů, farmaceutik, potravin a různých porézních látek. DVS poskytuje informace o tom, jak materiály absorbuji nebo uvolňují vlhkost v reakci na změny relativního tlaku [4].



Obr. 1: Výsledky analýzy specifického povrchu



Obr. 2: Výsledky DVS analýzy

Závěry a diskuse

Vzorky splňují očekávané trendy jejich vlastností. Zajímavé jsou rozdíly v komerčním MCM-41 a laboratorně připraveném. U toho laboratorního jsou výsledky z DVS metody o několik procent jiné, což by mohlo mít vliv na samotné vlastnosti katalyzátoru.

Literatura

1. SEKEROVÁ, Lada, Eliška VYSKOČILOVÁ a Libor ČERVENÝ. Prins cyclization of isoprenol with various aldehydes using MoO3/SiO2 as a catalyst. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis [online]. 2017, 121(1), 83-95 [cit. 2023-11-23].
2. STORCK, Sebastian, Helmut BRETINGER a Wilhelm F MAIER. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. *Applied Catalysis A: General* [online]. 1998, **174**(1-2), 137-146 [cit. 2023-11-23].
3. SINHA, Priya, Archit DATAR, Chungsik JEONG, Xuepeng DENG, Yongchul G. CHUNG a Li-Chiang LIN. Surface Area Determination of Porous Materials Using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) Method: Limitations and Improvements. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2019, **123**(33), 20195-20209 [cit. 2023-11-23]
4. MÜLLER, Thorsten, Regina SCHERLIEß, Jörg SCHIEWE, Rüdiger SMAL, Claudius WEILER a Hartwig STECKEL. Applicability of the one-step DVS method for the determination of amorphous amounts for further different hydrophilic and hydrophobic drugs. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics [online]. 2015, 94, 333-341 [cit. 2023-11-23].

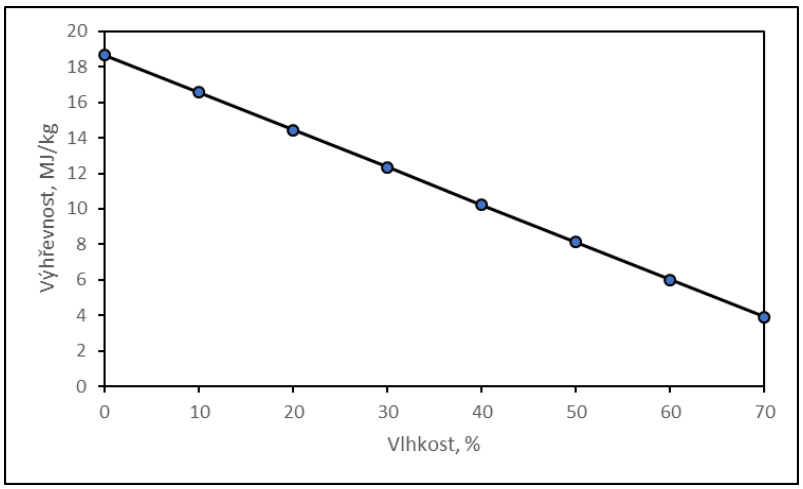
VLIV TEPLOTY SUŠENÍ NA ANALÝZU PALIVÁŘSKÉ DŘEVNÍ ŠTĚPKY

Vojtěch Mohelník, Ing. Zdeněk Beňo, Ph.D.
Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, e-mail: mohelniv@vscht.cz

Klíčová slova: dřevní štěpka; vlhkost; spalné teplo; výhřevnost; kalorimetrie

Úvod

Práce byla prováděna v elektrárně ŠKO-ENERGO, s.r.o., která prochází přechodem ze spalování hnědého uhlí na spalování odpadní dřevní štěpku. Faktorem specifickým pro odpadní dřevní štěpku je variabilita vlastností v závislosti na zdroji. Týká se to především parametrů, jakými jsou obsah vody a obsah anorganického podílu. Vlhkost paliva a obsah popele mají zásadní vliv na hodnotu spalného tepla, potažmo výhřevnosti dodávaného paliva, což jsou parametry používané pro stanovení množství energie dodané v palivu. Vliv obsahu vody v dřevní štěpce na hodnotu jeho výhřevnosti je uveden na Obr. 1. Proměnlivá kvalita dřevní štěpky v kombinaci s velkým množstvím dodavatelů je v případě odběratele spalujícího stovky tisíc tun biomasy ročně spojena s velkými nároky na jejich následnou analýzu. Laboratoř bude nucena denně zpracovávat desítky vzorků, což bude spojeno s vysokými nároky na vybavení a personál. Cílem práce bylo zmapování vlastností dodávané dřevní štěpky především s důrazem na stanovení obsahu vody v materiálu. Vzorky dřevní štěpky byly sušeny za různých teplot a jednotlivé výsledky byly porovnávány.



Obr. 1: Výhřevnost dřevní štěpky v závislosti na vlhkosti

Použité metody

Odběr vzorku byl realizován při přejímce paliva přímo v provozu teplárny. Vzorek po odběru byl přechováván v uzavřeném vzduchotěsném plastikovém boxu. Následně byl v laboratoři vzorek o hmotnosti minimálně 300 g převeden do předem zváženého hliníkového boxu a box se vzorkem byl opět zvážen. Ukázka hliníkového boxu se vzorkem je uvedena na Obr. 2. Poté byl box se vzorkem vložen do sušárny Memmert SF55 vyhřáté na cílovou teplotu. Cílové teploty byly 105, 120, 135 a 150 °C. Následně byl hliníkový box každých 10 minut převážen, aby mohla být stanovena rychlost sušení. Jak z Obr. 2 vyplývá, je materiál vysoce nehomogenní a liší se velikostí částic.

Výsledky

Během práce bylo zjištěno, že se vlhkost odpadní dřevní štěpky dodávané do podniku pohybuje v poměrně širokém rozmezí od cca 25 % do 57 %. Porovnání vlhkosti jednotlivých vzorků dřevní štěpky je uvedeno v grafu na Obr. 3. Relativně vysoký rozptyl výsledků je dán především vysokou nehomogenitou vstupního materiálu. Rovněž je možné konstatovat, že zatím u sledovaných vzorků nebyla zjištěna prokazatelná závislost hodnoty vlhkosti na teplotě sušení. Rovněž bylo potvrzeno, že s vyšší teplotou sušení klesá doba potřebná k celkovému vysušení vzorku na nulovou úroveň. Vzorky sušené při teplotě 150 °C byly vysušeny již po cca 110 minutách, zatímco pro úplné vysušení vzorku při teplotě 105 °C bylo potřeba doby o cca 150 minut delší.

Obr. 2: Ukázka vysušené odpadní dřevní štěpky

Obr. 3: Porovnání vlhkosti vzorků dřevní štěpky

Závěry a diskuse

Bylo zjištěno, že zvýšení teploty výrazně zkrátí dobu sušení vzorků odpadní dřevní štěpky.
Sušení dřevní štěpky při teplotě 150 °C bylo přibližně o 1-2 hodiny rychlejší než při teplotě 105 °C.
Pozorovaný rozptyl hodnot vlhkosti je způsoben spíše nehomogenitou vstupního vzorku než teplotou sušení.

Literatura

1. Interní technické standardy ŠKO-ENERGO, s.r.o.

PYROLÝZA ODPADNÍCH PLASTŮ S VYUŽITÍM ZÍSKANÝCH PRODUKTOVÝCH FRAKCÍ

Bc. Gleb Petrenko, Ing. Marek Staf, Ph.D.
Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, e-mail: gleb.petrenko@vscht.cz

Klíčová slova: polymery; odpad; pyrolýza; pyrolýzní olej; tuhý zbytek; pyrolýzní plyn

Úvod

Plasty jsou univerzálními materiály a nacházejí uplatnění ve všech sférách života. Se stoupající produkcí plastů stoupá i hmotnost plastového odpadu. Za přírodních podmínek jsou plasty velice perzistentní a prakticky nerozložitelné, což vede k jejich akumulaci v životním prostředí. Je proto potřeba zkoumat cesty účinného nakládání s odpadními plasty. Jednou z perspektivních cest je právě pyrolýza [1].

Použité metody

Pyrolýza je způsob zpracování organické hmoty, při které je hmota rozkládaná v inertní atmosféře za vysoké teploty, případně i přítomnosti katalyzátoru. V daném výzkumu byla realizována nekatalytická pyrolýza ve vsádkové aparatuře, jejíž hlavními součástmi byla ocelová reakční komora (retorta) a pec pro její ohřev. Retorta byla naplňována vzorkem, vkládána do válcové peci a následně inertizována N_2. Produkty pyrolýzy lze rozdělit do tří skupenství: plynné, kapalné a pevné. Daný výzkum se zaměřuje na pevné produkty [2, 3].

Výsledky

Materiálem pro výzkum sloužilo celkem 5 vzorků polymeru s vysokým obsahem polyvinylchloridu. Vzorek 1 a 2 (VZ 1, VZ 2) byl označen jako nový nepoužitý, vzorky 3, 4 a 5 (VZ 3, VZ 4 a VZ 5) pocházely z odpadního materiálu. Termogravimetrická analýza (TGA) vzorků prokázala jejich podobné, avšak odlišné složení. Pro identifikaci molekulárního složení materiálů byla provedena jejich IČ spektrometrie (FTIR), která potvrdila, že hlavní složkou byl kopolymer poly(vinylchlorid-vinylacetát). Kovy ve vzorcích byly stanoveny pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF) popelu získaného dopálením tuhých zbytků. Nejvíce zastoupenými anorganickými látkami byly Ca, Mg a Si ve formě příslušných oxidů. Pyrolýzní testy poskytly důležité údaje o teplotní stabilitě vzorků. První fáze uvolňování plynů, a tudíž i rozkladu materiálu probíhala při teplotách 210 až 230 °C. Plyny byly zachycovány do demineralizované vody a podrobeny chromatografii. Jejich dominujícími složkami byly kyseliny HCl a CH_3COOH. Druhá fáze, v níž byla zaznamenána produkce uhlovodíků, byla mnohem pomalejší. Teplotní rozmezí třetí fáze bylo velice variabilní v závislosti na vzorku. Čtvrtá fáze byla dosažena za nejvyšší teploty, významnou složku plynů v této fázi představoval H_2.

Plyn uvolněný za teploty pod 400 °C byl velice kyselý a korozivní. Po odstranění kyselých složek se plyn převážně skládal z CO_2 a CO a neměl energetickou hodnotu. Plyn obdržený za vyšších teplot obsahoval různé uhlovodíky, bylo možné uvažovat o jeho energetickém využití. Konverze vzorků na pyrolýzní plyn se pohybovala na úrovni cca 70 %.

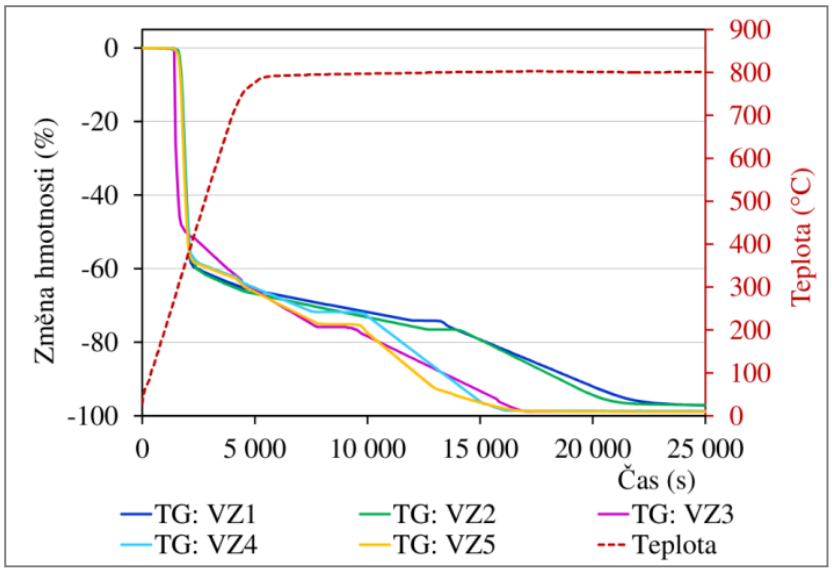
Výtěžek pyrolýzního oleje činil 3,0 až 5,5 % původní hmotnosti. GC-MS oleje ukázala, že jeho složkami byly benzen, toluen, naftalen, jiné aromatické sloučeniny, CH_3COOH a acetaldehyd.

Výtěžek tuhého zbytku u vzorku 1 a 2 činil 23,4 až 28,2 % hmotnosti. Zbytky obsahovaly 82,5 % C, 2,6 % H a stopová množství N a S. Dále byla provedena jejich aktivace.

Pro výzkum byl zvolen pyrolýzní zbytek vzorku 1 a pyrolýzní zbytky pneumatik a jejich směs v poměru 1:1. U vzorku 1 vedla aktivace k minimálnímu zlepšení specifického povrchu. Kopolymer poskytoval mezoporézní materiál s póry o průměru 20 až 80 nm a nad 80 nm. U vzorku směsi a pneumatik bylo zaznamenáno řádové zlepšení povrchových vlastností.

Všechny materiály vykazovaly při aktivaci podobné hmotnostní ztráty. Tato skutečnost svědčí, že zatímco u pneumatik aktivační médium pronikalo dovnitř částic a tvořilo objemné póry, u kopolymeru zplyňování probíhalo převážně na povrchu částic.

Pro ověření výsledků analýz byl proveden výpočet skutečné hustoty a zdánlivé hustoty vzorků. Výsledky byly konzistentní s výsledky předchozích analýz.



Obr. 1: TGA křivky vzorků

Závěry a diskuse

Při pyrolýze kopolymeru poly(vinylchlorid-vinylacetát) hlavním produktem byl velice kyselý a korozivní plyn. Produkce pyrolýzního oleje byla nízká, surovinu nelze považovat za vhodnou pro jeho výrobu. Tuhý pyrolýzní zbytek i po aktivaci nevykazoval adsorpční vlastnosti.
Lze říct, že PVCA není vhodnou surovinou pro vsádkovou pyrolýzu a jeho přítomnost ve vsázce není žádoucí.

Literatura

1. Geyer R. et al. Production, use, and fate of all plastics ever made. Science Advances, 2017.
2. Al-salem, S. M. Energy production from plastic solid waste (PSW). Plastics to Energy: Fuel, Chemicals, and Sustainability Implications, 2018.
3. Chen, d. Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review. Waste Management, 2014.

FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ ADSORPCI PESTICIDNÍCH LÁTEK NA GAU

Bc. Tomáš Zetek, Dr. Ing. Pavla Šmejkalová
Ústav technologie vody a prostředí, e-mail: zetekt@vscht.cz

Klíčová slova: metabolity pesticidních látek; adsorpce; granulované aktivní uhlí; hydrofobicita; polarita povrchu molekuly

Úvod

Pesticidní látky (PL) patří mezi mikropolutanty, které negativně ovlivňují lidské zdraví. Jejich výskyt ve vodách je nežádoucí, a proto musí být odstraňovány. Účinná metoda jejich eliminace je adsorpce na granulovaném aktivním uhlí. S vyčerpáním sorpční kapacity aktivního uhlí dochází k postupnému průniku PL do upravené vody. Koncentrace PL není přímo úměrná výchozí koncentraci v surové vodě [1]. Účinnost adsorpce je ovlivněna řadou faktorů, které souvisí s fyzikálně-chemickými vlastnostmi molekuly. Hodnocena byla molární hmotnost, polarita povrchu molekuly a hydrofobicita molekuly. Účinnost adsorpce je podmíněna též typem aktivního uhlí.

Použité metody

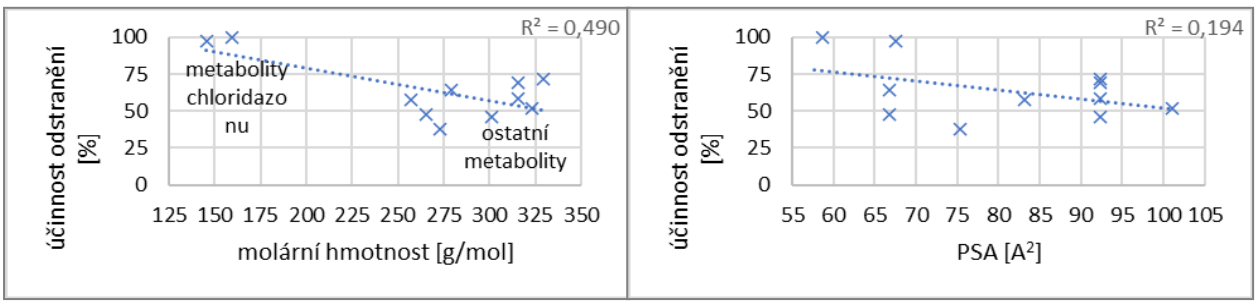
Použito bylo granulované aktivní uhlí typu WG 12 od polského výrobce Grand Activated. Pesticidní látky byly stanoveny v akreditované laboratoři Povodí Labe s.p. Metoda stanovení vychází z normy ČSN EN 15637 Stanovení pesticidů a léčiv LC/MS/MS v kombinaci s ČSN ISO 25101. Laboratoří udávaná nejistota stanovení je 30 %.

Tabulka 1: Přehled sledovaných pesticidních látek

typ PL	ρ_0 [µg/l]	ρ [µg/l]	odstranění [%]	M [g/mol]	PSA [A²]	log Kow
acetochlor ESA	0,210	0,088	58,1	315	92,3	1,5
acetochlor OA	0,164	0,086	47,5	265	66,8	2,7
metolachlor ESA	0,233	0,066	71,7	329	92,3	1,4
metolachor OA	0,031	0,011	64,6	279	66,8	2,5
metazachlor ESA	0,496	0,240	51,6	323	101	1,0
metazachlor OA	0,256	0,160	37,5	273	75,4	2,0
alachlor ESA	0,154	0,047	69,6	315	92,3	1,8
propachlor ESA	0,075	0,032	57,4	257	83,1	0,5
dimethachlor ESA	0,033	0,018	46,2	301	92,3	0,8
chloridazon-desphenyl	1,923	0,053	97,2	146	67,5	-0,3
chloridazon-methyl-desphenyl	0,996	<0,010	100	160	58,7	-0,2

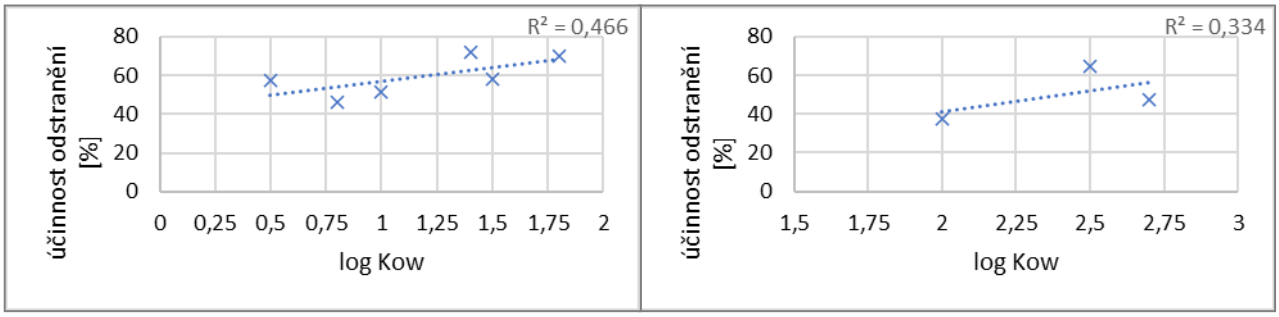
Výsledky

Nejprve byla hodnocena závislost účinnosti adsorpce na molární hmotnosti molekuly, která nahrazovala její velikost, jež není známa. Na Obr. 1 (vlevo) je patrné, že molární hmotnost má vliv na odstranění PL pouze při výrazných rozdílech, přičemž menší molekula má výhodu vyšší mobility. Obdobně byla posuzována i polarita povrchu molekuly (PSA), která je definována jako součet povrchů všech polárních atomů, zejména dusíku a kyslíku, včetně jejich připojených atomů vodíku [2]. Při hodnocení všech metabolitů současně však nebyla závislost účinnosti adsorpce na PSA patrná (viz Obr. 1 vpravo).



Obr. 1: Závislost účinnosti adsorpce metabolitů PL na molární hmotnosti (vlevo) a závislost účinnosti adsorpce metabolitů PL na PSA (vpravo)

Při samostatném porovnání metabolitů ESA a OA, lišících se svými vlastnostmi díky rozdílným funkčním skupinám, nabývá PSA na významu. Hydrofobicita, vyjádřená parametrem log Kow, je také velmi důležitá při posouzení účinnosti adsorpce. GAU je hydrofobní sorbent, vyšší hydrofobicita tedy dává molekule výhodu [3]. Tento efekt je znázorněn na Obr. 2. Nejlepší predikce účinnosti adsorpce molekuly na GAU bylo docíleno spojením parametru PSA a log Kow. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 2 pro metabolity ESA a v Tab. 3 pro metabolity OA, kde zelené odstíny značí výhodu, červené odstíny nevýhodu při adsorpci na GAU.



Obr. 2: Závislost účinnosti adsorpce metabolitů ESA a OA na log Kow

Tabulka 2: Účinnost adsorpce metabolitů ESA

typ PL	PSA [A²]	log Kow	účinnost odstranění [%]
acetochlor ESA	92,3	1,5	58,1
propachlor ESA	83,1	0,5	57,4
alachlor ESA	92,3	1,8	69,6
metolachlor ESA	92,3	1,4	71,7
metazachlor ESA	101	1,0	51,6
dimethachlor ESA	92,3	0,8	46,2

Tabulka 3: Účinnost adsorpce metabolitů OA

typ PL	PSA [A²]	log Kow	účinnost odstranění [%]
acetochlor OA	66,8	2,7	47,5
metolachlor OA	66,8	2,5	64,6
metazachlor OA	75,4	2,0	37,5

Díky vyšší hydrofobicitě molekuly dochází k menší interakci s vodou, čímž je docíleno lepší adsorpce na nepolárním povrchu GAU. Nižší hodnota PSA indikuje méně polárních ploch v molekule, což je výhodné pro adsorpci na nepolárním sorbentu. Skupina SO_3H způsobí účinnější adsorpci metabolitů ESA oproti OA, přestože zbylé parametry indikují jejich horší odstranění. Tento jev je pravděpodobně způsoben vyšším elektrostatickým efektem skupiny SO_3H, díky němuž zůstávají metabolity ESA déle v kontaktu s GAU [4].

Závěry a diskuse

Molekuly metabolitů chloridazonu jsou výrazně menší než u ostatních sledovaných látek. Dostávají se tak snáze do mikrostruktury GAU a jsou díky tomu účinněji odstraňovány. Ostatní parametry nebylo možné hodnotit hromadně, neboť vlastnosti molekuly jsou odlišné v závislosti na funkční skupině. Odděleně pro ESA i OA metabolity platí, že klesající hodnota PSA a rostoucí hydrofobicita vede k jejich účinnější adsorpci. Všechny závěry se vztahují k uvedenému typu GAU, při použití jiného nelze očekávat přesnou shodu. Přesto však získané výsledky nabízejí možnost predikce účinnosti sorpčního stupně v závislosti na kvalitě surové vody.

Literatura

1. Campinas M. et al. (2021): To what extent may pharmaceuticals and pesticides be removed by PAC conventional addition to low-turbidity surface waters and what are the potential bottlenecks? *Journal of Water Process Engineering*, 2021, sv. 40.
2. Schaftenaar G. , De Vlieg J. (2012): Quantum mechanical polar surface area. *J Comput Aided Mol Des*, 2012, sv. 26, č. 3, s. 311-318. ISSN 0920-654X (Print)
3. Alves T. C. et al. (2018): Influencing factors on the removal of pharmaceuticals from water with micro-grain activated carbon. *Water Research*, 2018, sv. 144, s. 402-412.
4. Rostvall A. et al. (2018): Removal of pharmaceuticals, perfluoroalkyl substances and other micropollutants from wastewater using lignite, Xylit, sand, granular activated carbon (GAC) and GAC+Polonite® in column tests – Role of physicochemical properties. *Water Research*, 2018, sv. 137, s. 97-106.

ADSORPCE AMINOKYSELINY FENYLALANINU PRODUKOVANÉHO FYTOPLANKTONEM NA AKTIVNÍM UHLÍ PŘI ÚPRAVĚ PITNÉ VODY

Bc. Jakub Sochor, RNDr. Lenka Čermáková, Ph.D.
Ústav technologie vody a prostředí, e-mail: jakub.sochor@ywp.cz

Klíčová slova: aktivní uhlí; adsorpce; algal organic matter; AOM; fenylalanin; úprava pitné vody

Úvod

Vodní nádrže využívané jako zdroje surové vody pro úpravu na vodu pitnou jsou dlouhodobě a prakticky plošně vystaveny eutrofizaci, která negativně působí na jakost vody. Proces eutrofizace s sebou nese nadměrný rozvoj fotosyntetizujících organismů především ve stojatých vodách vlivem růstu obsahu nutrientů. Nadměrným přísunem živin dochází k porušení biologické rovnováhy ve vodním ekosystému, což vede k nadměrné primární produkci a následně přemnožení fytoplanktonu. Vlivem sinic a řas se do vody dostávají látky souhrnně označované jako *Algal Organic Matter* (AOM), které jsou obtížně odstranitelné konvenčními technologiemi (případně dochází i ke snížení jejich účinnosti vlivem zanášení membrán, rušení koagulačního procesu nebo zvyšování spotřeby chloru), a je tedy nutno využít pokročilejších metod, jako například sorpci na aktivním uhlí [1]. V popsané práci je používána jako referenční AOM látka aminokyselina (AMK) fenylalanin (Phe) s isoelektrickými body při pH 5,48 a pH 8,6. Ta je, spolu s dalšími aminokyselinami, jednou z nejhůře odstranitelných frakcí AOM a zároveň je významnou složkou bílkovin fytoplanktonu (2,5–5,8 g na 100 g bílkoviny v závislosti na konkrétním druhu a ve vzorcích fenylalaninu se podílí na 5–13 % na hodnotě DOC) [1].

Veškerá experimentální práce popsaná v tomto příspěvku probíhala ve spolupráci s Ústavem pro hydrodynamiku AV ČR, v. v. i. a velký dík patří nejen této instituci, ale jmenovitě také RNDr. Lence Čermákové, Ph.D. a doc. RNDr. Martinu Pivokonskému, Ph.D. za odborné vedení.

Použité metody

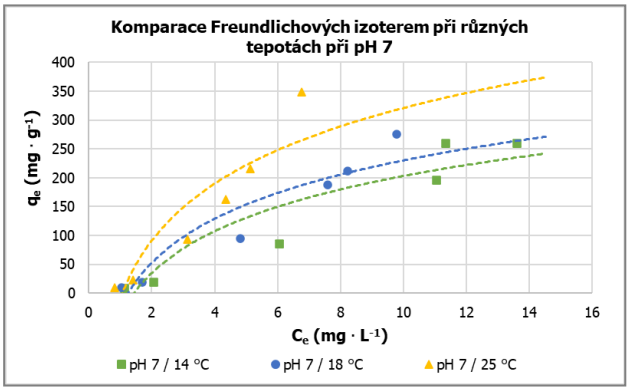
V rámci popsané experimentální práce byla zjišťována míra adsorpce aminokyseliny fenylalaninu (Sigma-Aldrich) na aktivním uhlí Filtrasorb TL-830 (zásadité akt. uhlí, specifický povrch 1039 $m^2 \cdot g^{-1}$, celkový objem pórů 0,63 $cm^3 \cdot g^{-1}$) v závislosti na změně faktorů počáteční koncentrace adsorbátu v roztoku, teploty a pH roztoku. Pro úpravu pH byly použity ʘ 0,5M NaOH a 3M ʘ HCl za následného použití 0,06 M ʘ $NaHCO_3$ jakožto pufru. Pro experimenty bylo převedeno 250 mL vzorku o dané koncentraci fenylalaninu (5, 10, 30, 80, 100 či 150 $mg \cdot L^{-1}$) a dané hodnotě pH do skleněné lahve obalené alobalem se 100 mg aktivního uhlí a na magnetické míchačce byly vzorky míchány po dobu 48 hodin při 100 rpm při požadované teplotě (14, 18 či 25 °C). Po ukončení míchání byly vzorky podrobeny filtraci přes membránový filtr (0,22 μm) a změřen rozpuštěný organický uhlík (DOC) pomocí přístroje TOC-V CPH (Schimadzu Corporation, Japonsko) a hodnota pH. Metodika byla popsána a zavedena v rámci realizace výzkumu na Ústavu pro hydrodynamiku AV ČR [1, 2].

Výsledky

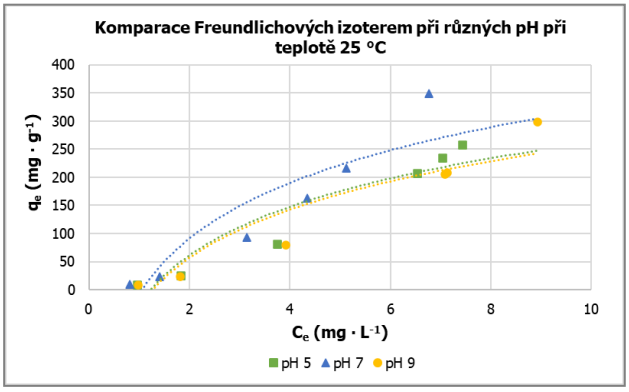
Po získání první sady výsledků bylo nutné zvolit vhodný model, ke kterému by byly hodnoty vztahovány. Z literatury (např. [3]) byly vybrány dva klasické modely – Freundlichova a Langmuirova isotherma, přičemž jejich ev. vhodnost byla určována proložením a následným výpočtem koeficientu determinace R^2 v tabulkovém procesoru. Pro celkem devět datových sad bylo ve všech případech kvalitnější proložení modelem Freundlichovy isothermy (sumárně 0,969 ± 0,018 pro F. iso. vs. 0,927 ± 0,023 pro L. iso.), která je následně využívána při vyhodnocování. U té jsou základními parametry C_e (konečná koncentrace AMK ve vzorku, v jednotkách $mg \cdot L^{-1}$) a q_e (množství aminokyseliny adsorbované na jednotku aktivního uhlí, v jednotkách $mg \cdot g^{-1}$).

Prvním, z dvojice modifikovaných parametrů, byla teplota, kdy isothermy pro teplotu 25 °C vykazovaly vyšší množství AMK adsorbované na jednotku aktivního uhlí v porovnání s isothermou při 18 °C a ještě více než pro isothermy při teplotě 14 °C. Data pro pH 7 vynesená do grafu jsou součástí Obr. 1.

Druhou z dvojice modifikovaných parametrů bylo pH roztoku (variabilní v hodnotách 5, 7 a 9). Freundlichovy isothermy pro pH 5 a 9 vykazovaly obdobné snížení množství AMK absorbované na jednotku aktivního uhlí v porovnání s isothermou při neutrálním pH. Data pro teplotu 25 °C jsou součástí Obr. 2.



Obr. 1: Komparace Freundlichových isotherem při různých teplotách při pH 7



Obr. 2: Komparace Freundlichových isotherem při různých pH při teplotě 25 °C

Závěry a diskuse

Ze všech získaných datových souborů dat bylo zjištěno, že na účinnost adsorpce má nezanedbatelný vliv jak teplota, tak pH (což je v souladu s provedenou rešerší). Změna adsorpce vlivem změny pH je způsobena existencí elektrostatických sil a rozdílné disociace aminokyseliny a povrchu sorbentu a byl potvrzen předpoklad, že nejúčinnějšího procesu bude dosaženo pro neutrální hodnoty pH (sekundárním důvodem může pak být skutečnost, že okolo izoelektrického bodu může dojít k většímu semknutí molekuly fenylalaninu (z důvodu efektivního přitahování opačně nabitých funkčních skupin), díky čemuž se molekula lépe dostane do vnitřní struktury aktivního uhlí; nicméně tento jev je vzhledem k jevům souvisejícím s nábojem uhlí pravděpodobně zanedbatelný). Určitou roli ve výsledcích bude zastávat i existence hydrofobních interakcí, vodíkových můstků a další jevů mezimolekulární povahy.

Jednoznačným a experimenty potvrzeným závěrem je skutečnost, že fenylalanin se efektivně sorbuje na použitý typ aktivního uhlí. Adsorpci lze označit za efektivní nástroj vedoucí k částečné eliminaci fenylalaninu z upravované vody; nejlepších výsledků bylo dosahováno při hodnotě pH 7 a teplotě 25 °C. Závěrem je nutno konstatovat, že na adsorpci dané aminokyseliny a dané typu aktivního uhlí má vliv mnoho faktorů, přičemž v této práci byla zkoumána jen jejich malá část. Existuje tedy široký potenciál dalších experimentálních konfigurací tohoto multifaktoriálního procesu, kterými může tento výzkum dále pokračovat. Po získání dostatečného množství datových sad je možné stejnou metodiku aplikovat i na další aminokyseliny, případně na směsi aminokyselin, čímž by mohlo dojít k přesunu od výzkumu základního k výzkumu aplikovanému.

Literatura

1. Čermáková L. (2015): *Adsorpce aminokyselin produkovaných fytoplanktonem na aktivním uhlí: Adsorption of AOM amino acids onto activated carbon*. Praha, 88 s. Dostupné také z: https://is.cuni.cz/webapps/zzp/detail/132194/. DP. ÚŽP PřF UK. Vedoucí práce RNDr. Martin Pivokonský, Ph.D.
2. Čermáková L. (2018): *Adsorpce organických látek produkovaných fytoplanktonem na aktivním uhlí: Seminář ÚH AV ČR, v. v. i.* První. Praha.
3. Atkins P. W. a De Paula J. (2013): *Fyzikální chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013. ISBN 978-80-7080-830-6.

SLEDOVÁNÍ GENŮ ANTIBIOTICKÉ REZISTENCE V ŠEDÉ VODĚ

Bc. Katarína Hanusová, prof. Ing. Jan Bartáček, Ph.D.
Ústav technologie vody a prostředí, e-mail: hanusovt@vscht.cz

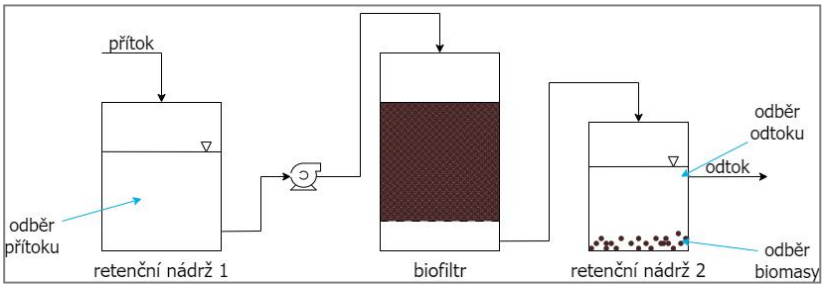
Klíčová slova: geny antibiotické rezistence; šedá voda; tetracyklin; qPCR; biofiltr

Úvod

Šedá voda je voda, která už byla minimálně jednou použita. Konkrétně v koupelnách a umývárnách, kuchyních nebo i pračkách a sušičkách. Tato voda neobsahuje patogeny z fekálií v takovém množství jako odpadní voda z toalet [1], proto má potenciál být po jednoduché úpravě znovu použita k zalévání, splachování nebo čištění povrchů. V šedé vodě jsou obsaženy detergenty z pracích a mycích prostředků, mikroplasty z praní umělých tkanin a také jiné mikropolutanty mezi něž patří i antibioticky rezistentní bakterie (ARB) a geny antibiotické rezistence (ARGs) [2]. Antibiotická rezistence je přirozený jev, který je ale umocněn nadměrným a nepatřičným užívání antibiotik při léčbě lidí i zvířat [3]. Kvůli antibiotické rezistenci dochází ke komplikacím až ke znemožnění léčby některých nemocí. Antibiotickou rezistenci si netvoří pouze bakterie ve styku s daným antibiotikem, ale dochází k přenosu ARGs mezi bakteriemi již rezistentními a bakteriemi, které se s antibiotikem nesetkaly. Tento proces zvaný horizontální genový transfer (HGT) je důležitou součástí evolučního procesu bakterií a umožňuje jim rychlé přizpůsobení svému prostředí. Tento jev vede k tomu, že ARB dostávající se do vody a následně na čistírny odpadních vod přenášejí ARGs na další bakterie a díky dobrým podmínkám jsou čistírny odpadních vod rezervoárem pro přenos ARGs [4]. Přítomnost ARGs v šedých vodách by mohla komplikovat jejich znovuvyužití, jelikož tyto mikropolutanty mohou negativně ovlivnit člověka.
V této práci byly sledovány geny rezistence vůči tetracykliny, což je širokospektré antibiotikum. Konkrétně byly sledovány geny *tet0*, *tetA*, *tet39* a bakteriální marker 16S-rRNA. Sledovány byly šedé vody z rodinného domu s čistírnou šedých vod, kde jeden z obyvatel tetracyklin užíval. Sledování probíhalo po dobu užívání i po skončení léčby.

Použité metody

Byly odebírány vzorky přítoku, odtoku a biomasy vymyté z biofilmu. Schéma domovní čistírny šedých vod s vyznačenými místy odběru je na Obr. 1.



Obr. 1: Schéma čistírny šedých vod s vyznačením míst odběru

Vzorky byly do 24 hodin zfiltrovány přes filtr o průměru pórů 0,45 µm. Filtr byl následně uchováván při -18 °C. Izolace DNA ze vzorků přítoku a odtoku byla provedena pomocí DNeasy PowerWater Kit. Pro vzorky biomasy byl použit DNeasy PowerSoil Pro Kit. V obou případech postup odpovídal návodu uvedenému výrobcem. Množství genů bylo měřeno pomocí kvantitativní polymerázové řetězové reakce (qPCR) za použití přístroje QuantStudio 5 RealTime PCR systém. Měření bylo vždy prováděno v triplikátech. Pro geny 16S-rRNA, *tetA* a *tet39* byly kalibrační křivky součástí měření, pro gen *tet0* byla použita externí kalibrace. Primery a použité podmínky jsou uvedeny v Tab. 1.

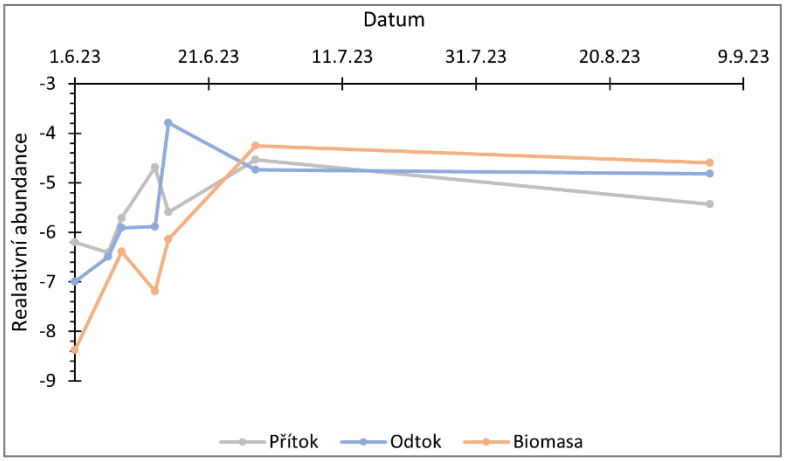
Výsledky

Na Obr. 2 je možné vidět graf relativní abundance genu *tetA* vůči genu 16S-rRNA v logaritmickém měřítku. Byl pozorován nárůst genu ve všech sledovaných složkách. V přítoku se po ukončení užívání antibiotika mírně snížilo zastoupení genu, ale nedošlo k návratu na počáteční hodnoty. V odtoku došlo k nárůstu téměř ihned po zahájení léčby, což naznačuje, že gen nebyl na biofiltru selektivně odstraňován

a přecházel s ostatní genetickou informací do odtoku. Zároveň docházelo k nárůstu zastoupení genu i v biomase, kde byly ke konci léčby naměřeny hodnoty vyšší než v odtoku. Zastoupení genu v biomase i v odtoku převýšilo jeho zastoupení v přítoku. Po ukončení léčby nedošlo k poklesu množství genu v odtoku ani v biomase, kde po více než měsíci od ukončení léčby byly zaznamenány téměř shodné hodnoty. Vývoj množství dalších dvou sledovaných genů rezistence (*tet39*, *tet0*) kopíroval vývoj genu *tetA* diskutovaný výše v textu.

Tabulka 3: Použité primery a podmínky qPCR

	Primery	Počáteční aktivace	Denaturace	Hybridizace	Polymerizace	Finální polymerizace
16S-rRNA	F: CGGCAACGAGCGCAACCC R: CCATTGTAGCACGTGTGTAGCC	95 °C; 15 min	95 °C; 15 s	55 °C; 30 s	72 °C; 30 s	72 °C; 8 min
tet0	F: GAAGTCCCGCCAAATCCTTTC R: AGCCTGCTCCAATACGATAGG	95 °C; 15 min	95 °C; 15 s	60 °C; 30 s	72 °C; 30 s	72 °C; 8 min
tet39	F: TATAGCGGGTCCGGTAATAGGTG R: CCATAACGATCCTGCCCATAGATAAC	95 °C; 15 min	95 °C; 15 s	67 °C; 30 s	72 °C; 30 s	72 °C; 8 min
tetA	F: CTCACCAGCCTGACCTCGAT R: CACGTTGTTATAGAAGCCGCATAG	95 °C; 15 min	95 °C; 15 s	69 °C; 30 s	72 °C; 30 s	72 °C; 8 min



Obr. 2: Relativní abundance genu *tetA*

Závěry a diskuse

Geny antibiotické rezistence se po nasazení antibiotika téměř okamžitě začaly vylučovat do šedé vody. Po pár dnech bylo možné pozorovat nárůst i v odtoku a biomase z biofiltru, V nichž bylo nakonec zastoupení genů rezistence větší než v přítoku, což značí, že dochází v průběhu čištění k jejich přenosu a proliferaci. Po měsíci od ukončení užívání antibiotika nebyl pozorován pokles jejich množství a je tedy možné usuzovat, že dochází k jejich zadržování v biomase, což odpovídá tendenci ARGs vázat se na pevné částice jako jsou sedimenty, mikroplasty nebo biofilmy [5].

Literatura

1. Chaillou, K., et al., Bathroom greywater characterization and potential treatments for reuse. Water, Air, Soil Pollut., 2011. 215(1-4): p. 31-42.
2. Henderson, M., et al., Occurrence of Antibiotic-Resistant Genes and Bacteria in Household Greywater Treated in Constructed Wetlands. Water, 2022. 14(5).
3. Livermore, D.M., Minimising antibiotic resistance. The Lancet Infectious Diseases, 2005. 5(7): p. 450-459.
4. Caucci, S. and T.U. Berendonk, Environmental and public health implications of antibiotic-resistance genes in municipal wastewaters. Prävention und Gesundheitsförderung, 2014. 9(3): p. 175-179.
5. He, Y., et al., Suspended particles are hotspots for pathogen-related bacteria and ARGs in coastal beach waters of northern China. Science of The Total Environment, 2022. 817: p. 153004.

UDRŽITELNOST KVALITY VODY V CHLADÍCÍCH SYSTÉMECH

Eva Svárovská, doc. RNDr. Jana Říhová Ambrožová, Ph.D.
Ústav technologie vody a prostředí, e-mail: svarovse@vscht.cz

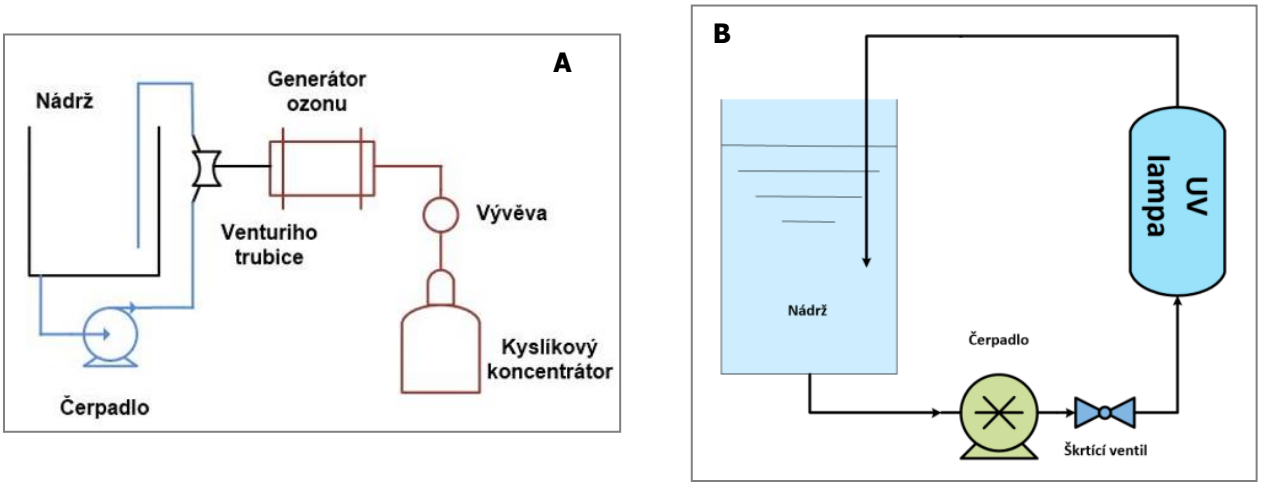
Klíčová slova: mikrobiální znečištění; znečištění vody; biocidy; resistence mikroorganismů; pokročilé oxidační procesy; chladící vody

Úvod

Chladící systémy jsou ideálním prostředím pro tvorbu nárostů, biofilmů i pro množení různých typů mikroorganismů. Znečištění se do systému nejčastěji dostane z eutrofizovaných nádrží či vodních ploch s vysokým obsahem mikroorganismů, které se používají jako rezervoáry. Do systému se znečištění může rovněž dostat i vzduchem, a to vypíráním z ovzduší v chladících věžích. Voda se následně vrací do okruhu, kde se zahušťuje. Roste i koncentrace živin ve vodě, čímž se její úživnost ještě zvýší. To má nedozírné následky nejen pro funkci chladícího okruhu jako takového, ale i pro bezpečnost celého provozu a zdraví jeho obsluhy. V úsadách se mohou množit životu nebezpečné patogeny (např. bakterie *Legionella* či *Escherichia coli*). V literatuře je rovněž diskutovaná otázka mikrobiální koroze. Její rozšíření omezuje funkčnost teplosměnných ploch a zároveň rozrušuje stěny potrubí. Podniky se snaží celou situaci řešit mnohdy neodbornou aplikací různých biocidů, fungicidů apod., což může mít neblahé následky. Patogeny si vůči těmto prostředkům postupem času vybudují rezistenci a stanou se tak ještě větším problémem.
Cílem této práce je zjistit, jaký vliv mají pokročilé oxidační procesy na stav biologického oživení chladících vod. Dále se chci zamyslet nad tím, zda by bylo výhodné tyto metody ošetřování vod využít ve velkém, průmyslovém měřítku a jaký by mohly mít vliv na stav samotných provozů a vod v jejich okolí.

Použité metody

Cílem ošetřování chladicí vody je, aby se v ní vyskytovalo co nejméně mikrobiálního znečištění.
V laboratoři bylo zpracováváno 7 vzorků. Vzorek E1 byla surová a neošetřená voda. Vzorky E2, E3 a E4 představuje surová voda ošetřená ozonem po dobu působení 20, 40 a 60 minut. Vzorky E5, E6 a E7 představuje surová voda ošetřená UV zářením po dobu působení 20, 40 a 60 minut. Postup ošetření vzorků ozonem a UV zářením schematicky prezentuje Obr. 1.

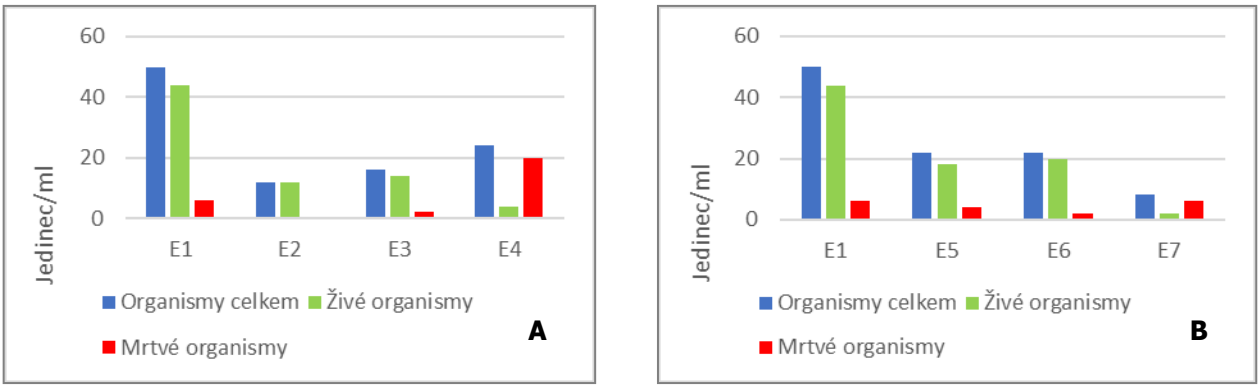


Obr. 1: Metoda ošetření vody ozonem (viz A) a UV zářením (viz B)

U vzorků vod byl proveden mikroskopický rozbor (ČSN 75 7712) s cílem zjištění přítomnosti biosestonu (živé/mrtvé organismy). U vzorků byl proveden mikrobiologický rozbor kultivací aerobních i anaerobních organismů za předem definovaných podmínek a postupů. Sledovány byly následující ukazatele: kultivovatelné mikroorganismy při 22 °C a 36 ° (ČSN EN ISO 6222), koliformní bakterie a *Escherichia coli* (ČSN EN ISO 9308-2), *Pseudomonas aeruginosa* (ČSN EN ISO 16266-2), mikromycety (ČSN ISO 7954:1974), *Clostridium perfringens* (včetně spor) (Příloha č. 6, Vyhl. č. 252/2004 Sb.), sulfát-redukující bakterie a železité bakterie (postupy dle Štěpánek et al, 1982).

Výsledky

Během analýzy vzorků bylo zjištěno, že na všechny přítomné organismy působí UV záření i ozon destruktivně. Již po 20 minutách působení ozonu (vzorek E2) je pozorovatelný úbytek organismů. Ozon dokáže většinu organismů zneškodnit, ne však úplně rozložit. Značný pokles počtu organismů je rovněž u vzorku E5 (UV záření; 20 minut). UV záření dokáže přítomné organismy nejen zneškodnit, ale i úplně rozložit. Proto ve vzorku E7 (UV záření; 60 minut) nebyly detekovány celistvé mrtvé mikroorganismy (viz Obr. 2, graf B).



Obr. 2: Vliv ozonu na vzorky E1-E4 (viz A) a vliv UV záření na vzorky E1 a E5-E7 (viz B)

Závěry a diskuse

Výsledky měření ukazují, že ošetření UV zářením účinně snižuje koncentraci mikroorganismů ve vodě. Při srovnání vykazuje zdaleka nejlepší výsledky působení UV záření po dobu 60 minut (vzorek E7).
Na základě předběžných výsledků můžeme konstatovat, že je použití UV záření na ošetření vod velmi perspektivní. Účinně eliminuje takřka všechny přítomné patogeny, ať už bakterie, řasy, či plísně. V průběhu následujícího roku bude však nutné odebrat další vzorky vody a provést jejich analýzu, abychom příznivý vliv UV paprsků prokázali i z dlouhodobého hlediska.

Literatura

1. ČSN 75 7712 Kvalita vod – Biologický rozbor – Stanovení biosestonu
2. ČSN EN ISO 16266-2 Kvalita vod – Stanovení Pseudomonas aeruginosa – Část 2: Metoda nejpravděpodobnějšího počtu
3. ČSN EN ISO 6222 Jakost vod – Stanovení kultivovatelných mikroorganismů – Stanovení počtu kolonií očkováním do živného agarového média
4. ČSN EN ISO 9308-2 Kvalita vod – Stanovení Escherichia coli a koliformních bakterií – Část 2: Metoda nejpravděpodobnějšího počtu
5. ČSN ISO 7954 Mikrobiologie. Všeobecné pokyny pro stanovení počtu kvasinek a plísní. Technika počítání kolonií vykultivovaných při 25 °C
6. Vyhláška č. 252/2004 Sb.; Příloha č. 6
7. Štěpánek et al. Biologické metody vyšetřování vod ve zdravotnictví (1982)

TECHNOLOGIE LIKVIDACE ZAOLEJOVANÝCH VOD Z PRŮMYSLOVÉHO AREÁLU

Bc. Kateřina Hlaváčková, Ing. Ondřej Hlaváček
Ústav technologie vody a prostředí, e-mail: hlavackh@vscht.cz

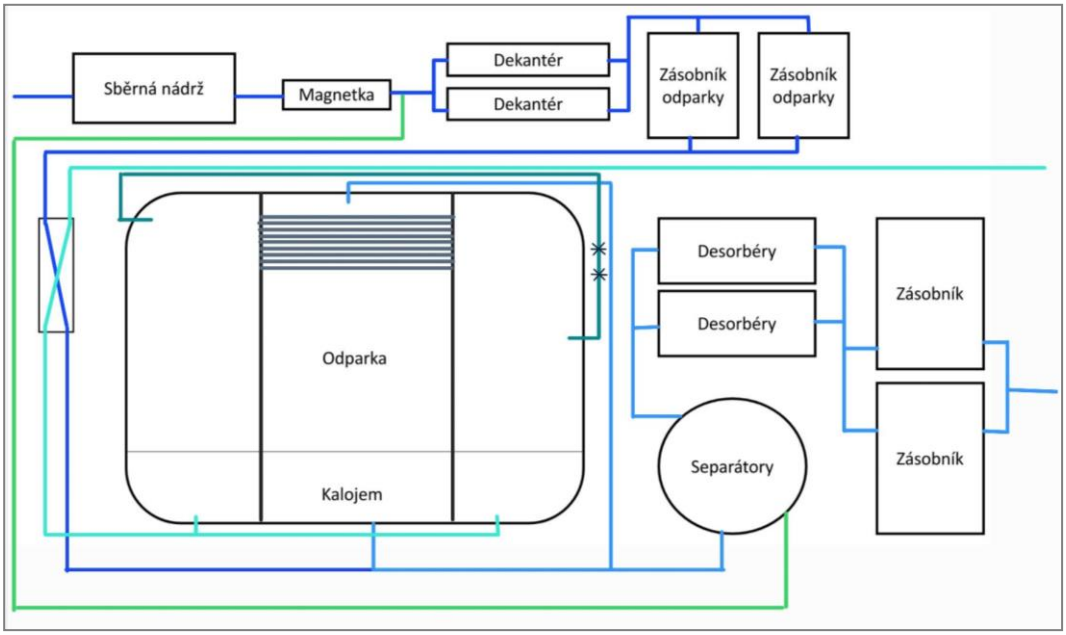
Klíčová slova: zaolejované vody; odparka; technologické palivo; průmyslové odpadní vody; fluidní kotel

Úvod

Zaolejované vody vznikají v řadě průmyslových areálů jako odpadní produkt. Kvůli jejich vysoké míře znečištění velmi často nemohou být vypouštěny do veřejné kanalizace. Ovšem i takovéto vody mohou být dále zpracovávány a využity například v energetice. Olejové emulze, které při čištění zaolejované vody vznikají se následně dají použít jako takzvané technologické palivo a je možné ho spalovat například v teplárenských kotlích. Příspěvek se zabývá konkrétním případem průmyslového partnera.

Výsledky

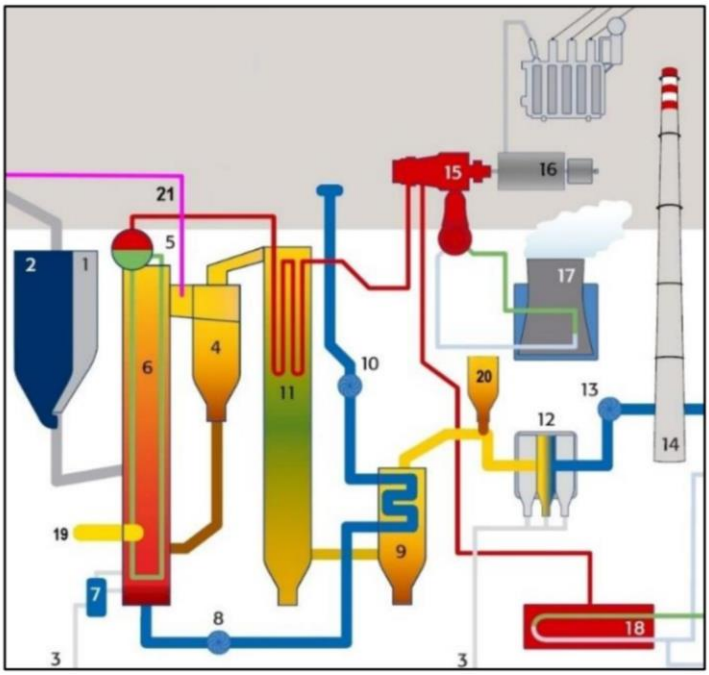
Pomocí oddělené kanalizace jsou zaolejované vody, které vznikají v provozech obrábějících kovy, přiváděny k technologii odparky. Voda je nejprve zbavena hrubých nečistot pomocí česlí a následně stéká do sběrné nádrže. Zde se voda rozdělí na olejovitou fázi, vodnou fázi a pevné nečistoty. Pevné nečistoty jsou shrabovány do kontejneru a externě likvidovány. Vodná fáze obsahující oleje a emulze protéká magnetkou, kde se odstraní zbylé kovové částice. Voda následně vtéká do dekantérů, kde jsou odstraněny zbylé nerozpuštěné látky. Takto předčištěná olejová voda může být zpracovávána odparkou. Než je voda čerpána do odparky, je uchovávána ve dvou zásobních jímkách v homogenizovaném stavu. Vstupní proud olejové vody do odparky je ohříván deskovým výměníkem tepla, který je ohřát výstupním destilátem. Zahřátá olejovitá voda doplňuje oběhový okruhu odparky. Tento okruh je rovnoměrně rozstřikován ve vrchní části odparky a přes topná potrubí stéká do spodní části – kalojemu. Část objemu kalojemu je smíchána se vstupním ohřátým proudem a je opět rozstřikována v odparce. Plynná fáze je z odparky odsávána, následně stlačena a nástřikem destilátu je upravena do nasyceného stavu.



Obr. 1: Schéma technologie odparky

Nasycené páry jsou vedeny do topného potrubí odparky, kde předávají teplo a následně kondenzují. Zakoncentrovaná olejová voda je z kalojemu vedena na bubnové separátory. Zde dojde díky odstředivé síle k odvodnění a odkalení koncentrátu. Koncentrát se rozdělí na tři fáze, lehkou fázi (olej), těžkou fázi (voda s emulzemi) a pevné nečistoty. Těžká fáze se vrací zpět do zásobníku dekantérů, olejovitá fáze je

zahuštěna v desorbérech a následně vedena do zásobníků olejovité emulze odkud se čerpá jako technologické palivo do teplárenských kotlů, kde je termicky likvidována.
Odpadní voda z odparky je následně čištěna pomocí fyzikálně chemických procesů jako je neutralizace, sedimentace či filtrace. Předčištěná voda splňuje limity stanovené kanalizačním řádem a je vypouštěná do veřejné kanalizace.
Kotel, ve kterém se spaluje technologické palivo, je fluidní kotel s cirkulující vrstvou, produkující 140 t/h páry o parametrech 535 °C a 12,5 MPa. Teplota ve spalovací komoře se pohybuje okolo 850 °C. Především se zde spaluje hnědé uhlí (69 % příkonu), peletky z rostlinné biomasy (28 % příkonu) a dřevní štěpka (3 % příkonu). Spaliny, které v kotli vznikají jsou odsířeny ve spalovací komoře pomocí práškového vápence, denitrifikovány SNCR (selektivní nekatalytickou redukcí) pomocí nástřiku močoviny a přes tkaninový filtr odprášeny. Popel z kotle je certifikován jako stavební materiál a slouží k rekultivaci důlních děl.



Obr. 2: Schéma fluidního kotle

Závěry a diskuse

Zpracováním zaolejovaných vod pomocí odparky došlo k zakoncentrování olejů, které se následně mohou dále využívat jako palivo. Ve vodním proudu destilátu se podařilo snížit množství polutantů a některých dalších látek tak, aby voda mohla být přijata do podnikové fyzikálně-chemické čistírny odpadních vod a následně vypouštěna do veřejné kanalizační sítě. Odparkou se například výrazně snížil obsah organických látek, celkového fosforu i dusíku a také koncentrace těžkých kovů.
Při spalování technologického paliva dochází k lokálnímu zvýšení teploty ve spalovací komoře, tedy vzniku lokálních hotspotů. Bylo prokázáno, že při spalování technologického paliva jsou prokazatelně vyšší emise HF. V prvních chvílích spalování technologického paliva je detekován nárůst koncentrace CO. Řídící systém na to reaguje zvýšeným přívodem spalovacího vzduchu do hořáku technologického paliva, což má za následek dlouhodobě nižší emise CO v porovnání s referenčním stavem. Množství kyslíku ve spalinách zůstává v obou stavech totožné.
Likvidace zaolejovaných vod pomocí technologie odparky a spalování v teplárenském kotli je výrazně levnější při použití odparky, než pokud by se tyto vody musely likvidovat jako nebezpečný odpad. Navíc tak vzniká palivo, které je termicky využito. Tento způsob nakládání s olejovitými vodami je legislativně možný a je pod certifikací ČSN EN ISO/IEC 17067 dle vyhlášky MŽP č. 415/2012 Sb.

Literatura

1. Interní materiály průmyslového partnera.

ANAMMOX BAKTERIE JAKO NÁSTROJ PRO ODSTRAŇOVÁNÍ DUSÍKU Z ODPADNÍCH VOD A PRODUKCI CENNÝCH LIPIDŮ

Adriana Hačková, Ing. Vojtěch Kouba Ph.D., Ing. Denisa Čadková, MSc. Christina Karmann
Ústav technologie vody a prostředí, e-mail: hackovad@vscht.cz

Klíčová slova: anammox bakterie; čistírna odpadních vod; Brocadia; ladderánové lipidy; kultivace; nitrifikace

Úvod

V devadesátých letech byly v Holandsku objeveny mikroorganismy anammox, které metabolizují amoniakální dusík a dusitany na plynný dusík. Tyto bakterie se řadí mezi chemolitotrofní (tj. nepotřebují organické látky jako zdroj energie a živin) což přináší řadu benefitů.
Anammox bakterie se používají v technologii čištění odpadních vod pro odstraňování dusíku, zejména pro jejich nízkou spotřebu kyslíku, organického uhlíku jako zdroje energie a tvorbu biomasy, a taktéž díky jejich spontánní agregaci na granulovanou formu [1]. Na ČOV se nejčastěji používá tzv. částečná nitritace-anammox, která spočívá jen v částečné oxidaci N-amon na dusitany (AOB), za čímž následuje redukce na N-NO_2- (anammox).
Mimo jiné, tyto bakterie by bylo přínosné využít i pro produkci unikátních a potenciálně cenných biomateriálů jako jsou například ladderánové lipidy.
Tyto bakterie se považují za pomalu rostoucí, nicméně v laboratorních podmínkách byla představena možnost rychlost růstu zvýšit metodou tréninku. Touto problematikou zaměřenou na planktonní biomasu v membránovém bioreaktoru se primárně zabývali Lotti et al. [2]. Dále, Zhang et al. [3] pro tyto účely použili imobilizovanou planktonní biomasu.
V této práci jsme se soustředili na „trénink" provozně relevantnější anammox biomasy spontánně agregované do granulí. Anammox bioreaktor jsme provozovali při postupně snižovaném stáří kalu.

Použité metody

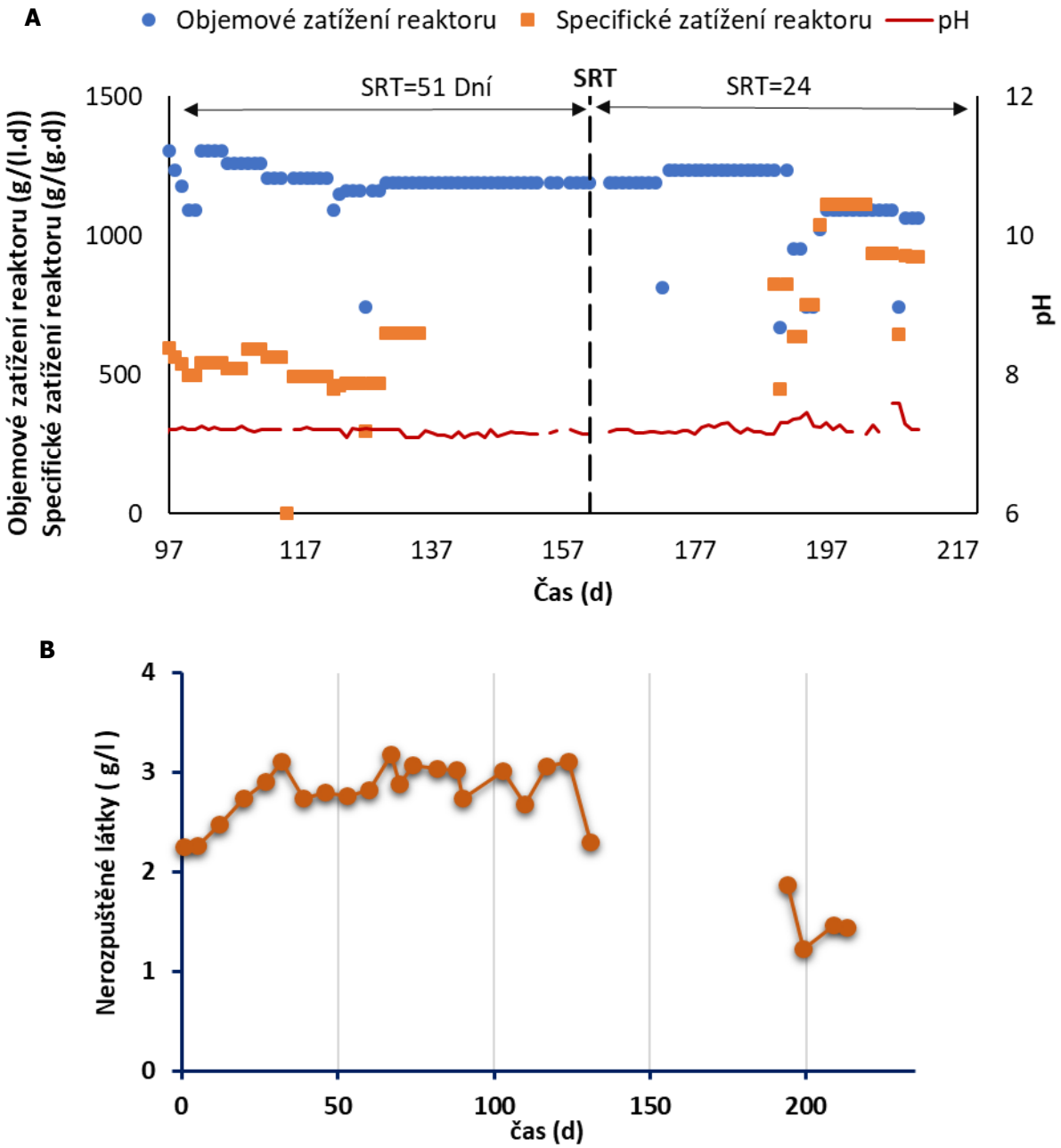
Pro tento experiment byl použit mateřský bioreaktor dlouhodobě provozovaný pro účely kultivace anammox bakterií na Ústavu technologie vody a prostředí VŠCHT Praha. Bioreaktor byl provozován v režimu s postupným plněním o pracovním objemu 6 ± 1 L. V současné době je do bioreaktoru automatizovaně čerpán substrát amonných a dusitanových solí (50 Mm + 50mM) a dalších nutrientů, báze ($KHCO_3$ 100 g/l), se zavedeným stripováním (6 % CO_2/ 94 % N_2). Reaktor je automatizovaně promícháván lopatkovým a magnetickým míchadlem. Automatizované odčerpávání odtoku je doplněno o manuální odčerpávání biomasy.

Výsledky

Jak je patrné z Obr.1, bioreaktor jsme provozovali po dobu 211 dní při SRT 51 a posléze 24 dní (provoz stále probíhá). Koncentrace dusitanového dusíku v reaktoru nabývala hodnot 0,6-1,5 mg/l. Koncentrace amoniakálního dusíku byla přibližně 100 mg/l. Koncentrace dusičnanového dusíku se pohybovala okolo 150 mg/l. Účinnost odstranění celkového anorganického dusíku byla 82 %, což je ukazatelem úspěšného provozování anammox bioreaktoru.
Při SRT 51 dní jsme dosáhli maximálního specifického zatížení biomasy 600 mg/(g.d), zatímco při SRT 24 dní biomasa úspěšně metabolizovala až 1000 mg/(g.d). Tento nárust zatížení naznačuje úspěšné obohacení biomasy o anammox bakterie. Toto obohacení je třeba potvrdit molekulárně biologickými analýzami (čekáme na zpracování). Předběžné analýzy detekovaly přítomnost: *Candidatus* Brocadia (dominantní anammox); *Denitratisoma, Thermomonas, PHOS-HE36* (denitrifikanti); *Chloroflexi* (anaerobní degradace organické hmoty).

Závěry a diskuse

Pozitivními výsledky jsou (i) úspěšný provoz bioreaktoru při SRT 24 dní, což je slibným předstupněm před dalším snižováním SRT na hodnoty podobné Lotti et al [2] a Zhang et al [3], a (ii) slibné zahuštění anammox bakterií i při tomto SRT, což zvyšuje potenciál této biomasy pro ČOV i biomateriály.



Obr. 1: Objemové a specifické zatížení a hodnota pH (viz A) a koncentrace biomasy (viz B) v anammox bioreaktoru provozovaném při stáří kalu (SRT) 51 a 24 dní

Literatura

1. Karmann, C., et al., *Advances in nitrogen removal and recovery technologies from reject water: Economic and environmental perspectives.* Bioresource Technology, 2023: p. 129888.
2. Lotti, T., et al., *Faster through training: the anammox case.* Water research, 2015. **81**: p. 261-268.
3. Zhang, L., et al., *Maximum specific growth rate of anammox bacteria revisited.* Water research, 2017. **116**: p. 296-303.

SNÍŽENÍ KONCENTRACE FOSFORU V POVRCHOVÝCH VODÁCH POMOCÍ TUHÝCH SORBENTŮ

Kateřina Vokurková, Ing. Hana Kujalová Ph.D.
Ústav technologie vody a prostředí, e-mail: katerina.vokurkova@vscht.cz

Klíčová slova: eutrofizace; fosfor; povrchové vody; adsorpce; bentonit; Phoslock®

Úvod

Eutrofizace povrchových přírodních vod nastává během vegetačního období za zvýšené koncentrace makrobiogenních prvků, především sloučenin fosforu a dusíku. Při přirozené eutrofizaci se zvyšuje úživnost vodního útvaru, z oligotrofní vody se stává voda eutrofní. Nutrienty se však dostávají do vodního sloupce nejen přirozeně ze sedimentů a odumřelých organismů, ale také účinkem antropogenního znečištění, a to především ze splachů z polí obsahujících dusíkatá hnojiva a z vypouštěných (vyčištěných) odpadních vod. Samotné zvýšení koncentrace sloučenin dusíku a fosforu je nezávadné, zhoršení kvality vody je způsobeno až následnými biologickými pochody. Při antropogenní eutrofizaci jsou důsledky zvýšené produkce biomasy závažné. Dochází k zakalení vody, nadměrnému růstu vodního květu, vyšší fotosyntetické produkci na hladině, při které se snižuje obsah CO_2 a tím vzrůstá pH, k vyčerpání kyslíku v hypolimniu, důsledkem je anaerobní prostředí u dna a změna redoxních poměrů a stratifikace vodního sloupce [1]. Prvkem limitujícím rozsah eutrofizace v kontinentálních vodách je fosfor a za pomyslnou hranici eutrofizace se považuje $\rho(P_{celk})$ = 0,1 mg·l^{-1}. V ČR je tento limit často překračován. Podle ČSN 75 7221 již hodnota pro II. třídu kvality vod pro celkový fosfor <0,15 mg·l^{-1} je nadlimitní z hlediska rozvoje eutrofizace. Nižší koncentraci celkového fosforu (odpovídající I. třídě kvality) má jen minimum vodních toků v ČR [2]. Kvalita povrchových vod stojatých bohužel není v ČR systematicky monitorována.
Tato práce je zaměřena na možnosti snížení koncentrace fosforu ve vodě pomocí pevných sorbentů, které lze teoreticky přidávat do vodních děl za účelem navázání částic PO_4^{3-}, a tím eliminovat eutrofizaci. Cílem bylo vytipovat vhodný adsorbent na orthofosforečnanové anionty, zjistit jeho účinnost pomocí laboratorních testů na reálných vzorcích povrchových vod.

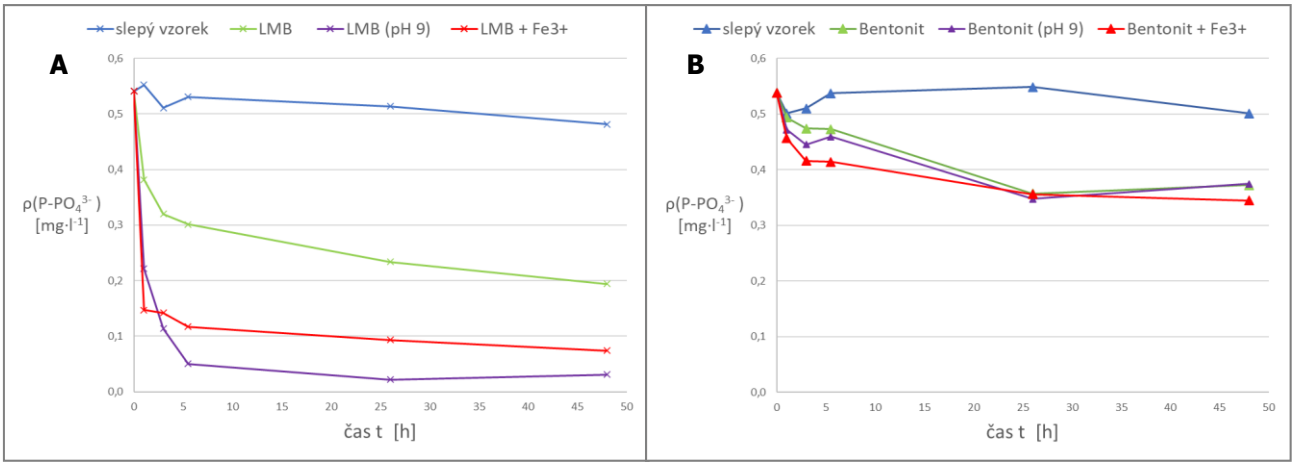
Použité metody

Testy adsorpce byly prováděny ve vsádkovém uspořádání s reálnou povrchovou vodou s přídavkem roztoku KH_2PO_4, aby bylo dosaženo koncentrací orthofosforečnanového fosforu 0,1 mg·l^{-1} a 0,5 mg·l^{-1}, které mohou nastat v letním období. Po přídavku sorbentu byl sledován úbytek rozpuštěných orthofosforečnanů neboli rozpuštěného reaktivního fosforu (SRP) a koncentrace celkového fosforu v závislosti na čase. Stanovení forem fosforu bylo prováděno podle normy ČSN EN ISO 6878 Jakost vod – Stanovení fosforu – Spektrofotometrická metoda s molybdenanem amonným [3].
Testovány byly čtyři sorbenty, a to vermikulit, univerzálně používaný k sorpci tekutin, adsorbent obsahující bentonit modifikovaný lanthanem (LMB) pod komerčním názvem Phoslock®, který je přímo určen k odstraňování fosforečnanů, bentonit a přípravek Barley Straw Pellets, který je určen k eliminaci řas (jedná se o pelety z ječné slámy). Jednotlivé vsádky byly o objemu 1,5 l, dávka všech sorbentů kromě Phoslocku® byla rovna 0,75 g. Navážka Phoslocku® podle doporučené dávky výrobcem, v případě pokusného objemu byla rovna 0,075 g. Odběr vzorků k analýze proběhl před přidáním sorbentů, poté v rámci několika hodin, poslední odběry probíhaly do tří dnů. Vzorky byly před samotnou analýzou zfiltrovány za sníženého tlaku pomocí filtru ze skleněných vláken.

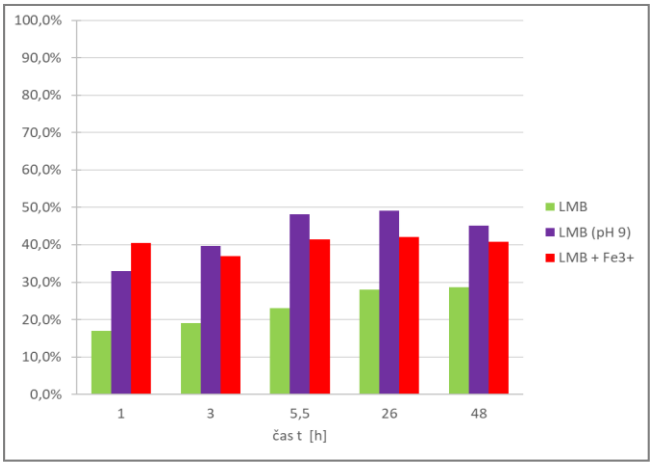
Výsledky

Při prvním testu všech čtyř sorbentů bylo zjištěno, že vermikulit koncentraci fosforu ve formě P-PO_4^{3-} ani celkový fosfor neovlivňuje, stejně tak tomu bylo překvapivě i u adsorbentu Phoslock®, naopak mírný pokles koncentrace P byl pozorován u bentonitu. V případě peletek z ječné slámy dokonce došlo ke zvýšení koncentrace fosforu, která se poté postupně navracela zpět na původní hodnotu. Ve druhém testu byly použity pouze dva sorbenty, Phoslock® tj. lanthanem modifikovaný bentonit a k porovnání bentonit bez úprav. Phoslock® byl dávkován v desetinásobné dávce oproti doporučení výrobce. Dále byl sledován vliv přídavku Fe^{3+} iontů na sorpci a vliv vyšší hodnoty pH (upravena na 9).
Jak přítomnost Fe, tak alkalizace zvyšuje účinnost eliminace fosforu, viz Obr. 1. Na konci testu byl ve filtrovaných vzorcích chelatometricky stanoven vápník (na indikátor HSN dle ČSN ISO 6058 [4]) a dále bylo stanoveno celkové i rozpuštěné železo (spektrofotometricky s 1,10-fenantrolinem dle

ČSN ISO 6332 [5]). Byl zjištěn pokles koncentrace Ca^{2+} ve vzorcích obsahující Phoslock® mezi upraveným pH versus neupravovaným, což nasvědčuje tomu, že na odstraňování fosforu z vody se podílí i srážení $Ca_3(PO_4)_2$. Dále byl zjištěn pokles koncentrace Fe^{3+} ve filtrovaných vzorcích obou sorbentů pod mez detekce, narozdíl od vzorků nefiltrovaných, což dokládá, že srážení se účastní i ionty Fe^{3+}.



Obr. 1: Průběh adsorpce P_{ortho} na lanthanem modifikovaný bentonit (viz A) a na bentonit (viz B)



Obr. 2: Úbytek $P\text{-}PO_4^{3-}$ z počáteční koncentrace ρ=0,5 mg·l^{-1}

Závěry a diskuse

Výsledky ukazují, že Phoslock® účinně snižuje koncentraci reaktivního fosforu ve vodě, avšak pouze při zvýšené dávce oproti doporučení výrobce a pouze na hodnotu 0,2 mg·l^{-1}. Ačkoliv podle výrobce by Phoslock® při hodnotě pH 9 a vyšší neměl fungovat, naopak byl zjištěn větší pokles koncentrace P_{ortho}. Dále byl prokázán pozitivní vliv přítomnosti Fe na odstraňování fosforu. V obou případech bylo docíleno snížení koncentrace fosforu pod hranici 0,1 mg·l^{-1}, což je podstatný rozdíl a lze jej připisovat srážení fosforu paralelně s adsorpcí. Rovněž bentonit adsorboval PO_4^{3-}, avšak s podstatně nižší účinností, zbytková koncentrace fosforu neklesla pod 0,35 mg·l^{-1} ani při přídavku Fe či alkalizaci.
Navazující pokusy budou zaměřeny na dlouhodobější sledování působení Phoslocku® a případné sledování desorpce zpět do vodního sloupce. Dále budou testy věnovány sledování železa v eutrofizovaných vodách a sorpci částic PO_4^{3-} na pevný povrch s obsahem železa.

Literatura

1. Říhová Ambrožová J. (2006): Encyklopedie Hydrobiologie. Dostupnost: https://e-learning.vscht.cz/knihy/uid_es-006/ebook.html?p=E007 (staženo 19.11.2023).
2. ČSN 75 7221 (2017): Kvalita vod - Klasifikace kvality povrchových vod.
3. ČSN EN ISO 6878 (2005): Jakost vod - Stanovení fosforu - Spektrofotometrická metoda s molybdenanem amonným.
4. ČSN ISO 6058 (1996): Jakost vod. Stanovení vápníku. Odměrná metoda s EDTA.
5. ČSN ISO 6332 (1995): Jakost vod. Stanovení železa. Fotometrická metoda s 1,10-fenantrolinem.

VLIV PUR PĚN NA CHARAKTER A SLOŽENÍ AKTIVOVANÉHO KALU

Bc. Linda Herbríková, doc. RNDr. Jana Říhová Ambrožová, Ph.D.
Ústav technologie vody a prostředí, e-mail: herbrikl@vscht.cz

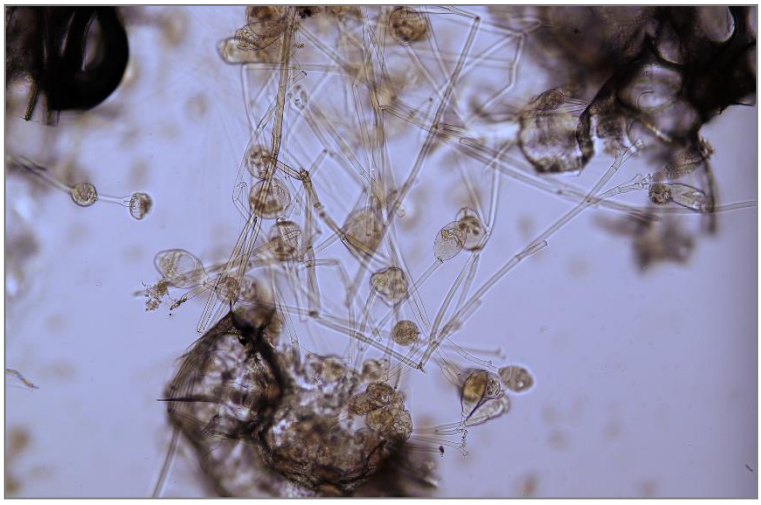
Klíčová slova: biodegradabilní materiál; polyuretanové pěny; mikrobiální diverzita; nitrifikační bakterie; SBR reaktory; nitrifikace; denitrifikace; aktivační čistírny

Úvod

V kontextu současného zájmu o ekologickou udržitelnost a odpovědnost k životnímu prostředí se stává efektivní čištění odpadních vod klíčovou prioritou. V reakci na to lze očekávat, že Evropský parlament bude upřednostňovat přísnější normy pro vypouštění odpadních vod z čistíren [1]. Tato zvýšená pozornost je především zaměřena na redukci koncentrací dusíku a fosforu, hlavních protagonistů spojených s eutrofizací vody. Inovace v technologiích čištění odpadních vod mohou zahrnovat pokročilé metody odstraňování dusíku, přičemž optimalizace procesů prostřednictvím ekologicky šetrných materiálů může představovat klíčový aspekt. V posledních letech se ukázaly být nosiče biomasy jako efektivní metoda pro zvýšení účinnosti odstraňování dusíku [2, 3, 4].
Tato studie, provedená v rámci projektu TAČR č. SS06020070 „Nitriplast", se zaměřuje na hodnocení biodegradabilního porézního materiálu, konkrétně na bázi polyuretanových pěn (PUR), který slouží jako nosič biomasy v procesu čištění odpadních vod. Cílem je sledovat vliv tohoto materiálu na mikroorganismy přítomné v aktivovaném kalu za účelem dosažení vyšší účinnosti odstraňování dusíku. Materiál nosiče je navíc schopný biodegradace v průběhu několika měsíců, což přispěje k dosažení uvedených cílů, tedy zlepšení účinnosti nitrifikace, především v zimních měsících. Laboratorní testování probíhá v SBR reaktorech s aktivovaným kalem, ve kterém jsou umístěny různé typy PUR materiálů a v jejich přítomnosti je hodnocen vliv na rozmanitost mikroorganismů.

Použité metody

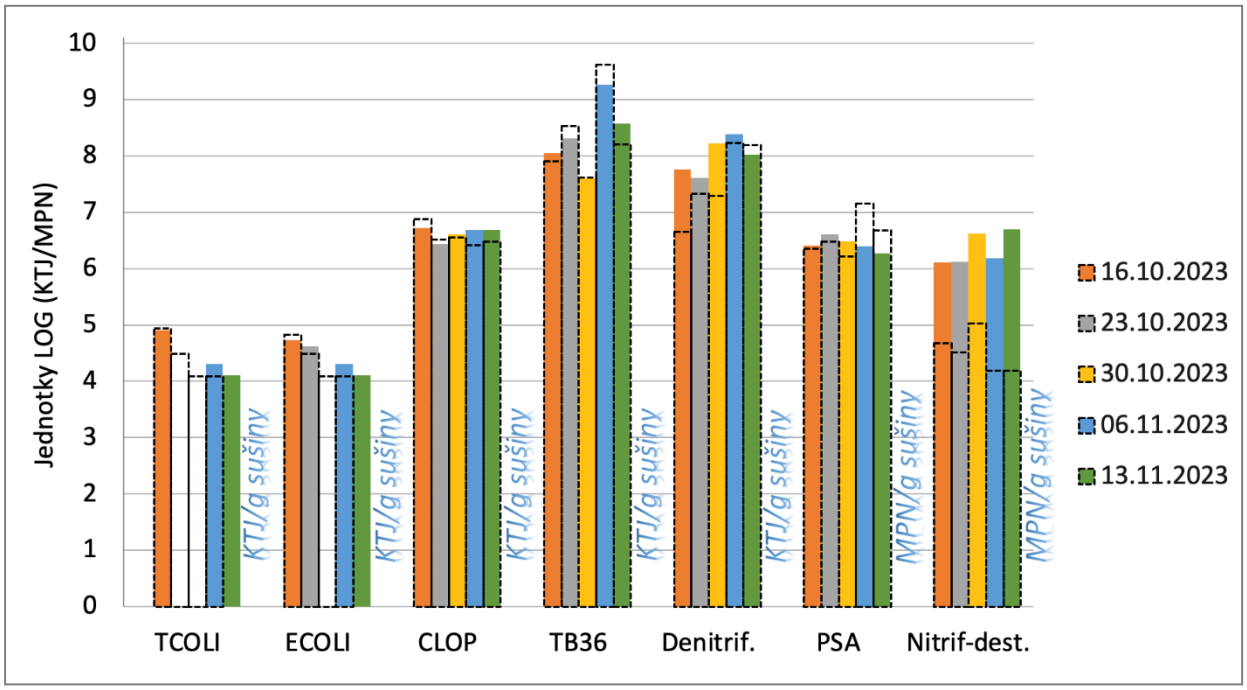
Pro sledování mikrobiální diverzity v aktivovaném kalu byla analýza zaměřena na stanovení termotolerantních koliformních bakterií, *Escherichia coli* [5], pseudomonád [6], klostridií [7] a kultivovatelných mikroorganismů při 36 °C [8]. Všechny tyto metody stanovení jsou založené na zachycení mikroorganismů ze zkoušeného podílu vzorku na povrchu selektivního pevného média. Denitrifikační bakterie byly stanovovány metodou membránových filtrů na povrchu kultivačního agarového média podle DAUBNERA a RITTERA [9]. Ke stanovení nitrifikačních bakterií bylo použito tekuté kultivační médium dle VINOGRADSKÉHO [10]. Namísto tradičního postupu, byla použitá modifikovaná metoda využívající testovací destičky, které přináší významné výhody ve srovnání s tradičními postupy, zejména v pohodlí a úspornosti při manipulaci s velkým počtem zkumavek. Analýzy také zahrnovaly sledování mikroskopického obrazu vzorků, což umožnilo detailní pozorování vývoje mikrobiálního osídlení v kalu v průběhu času (viz Obr. 1).



Obr. 1: Mikroskopický snímek PUR hmoty s přisedlými nálevníky *Epistylis plicatilis*

Výsledky

Trend výskytu zástupců jednotlivých populací hodnocených mikroorganismů v rámci jedné série testů v SBR reaktorech prezentuje Obr. 2.



Obr. 2: Množství indikátorových organismů aktivovaného kalu v reaktoru s PUR hmotami v porovnání s kontrolním vzorkem (čárkovaně); TCOLI … termotolerantní koliformní bakterie; ECOLI … *Escherichia coli;* CLOP … *Clostridium perfringens;* TB36 … kultivovatelné mikroorganismy při 36 °C; Denitrif. … denitrifikační bakterie; PSA … *Pseudomonas aeruginosa;* Nitrif-dest. … nitrifikační bakterie kultivované v 96-jamkových destičkách

Závěry a diskuse

Výsledky ukazují, že aplikace speciálních PUR hmot do SBR reaktoru s aktivovaným kalem má pozitivní vliv na mikroorganismy se vztahem k dusíku. V porovnání s kontrolním vzorkem došlo k výraznému zvýšení množství nitrifikačních bakterií až o dva logaritmické řády (viz Obr. 2). Mikroskopický obraz rovněž naznačuje, že nalezení stopkatých nálevníků rodu *Epistylis* může signalizovat dobrý čisticí efekt biocenózy obsažené v kalu (viz Obr. 2). Tento biologický rozbor dále potvrzuje výsledky fyzikálně-chemických testů, které pro daný typ PUR hmoty vykazovaly nejlepší výsledky.

Literatura

1. Návrh SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY o čištění městských odpadních vod (přepracované znění). Verze COM/2022/541 ze dne 26.10.2022.
2. Dacewicz, E. and A. Lenart-Boroń, *Waste Polyurethane Foams as Biomass Carriers in the Treatment Process of Domestic Sewage with Increased Ammonium Nitrogen Content.* Materials, 2023. **16**(2): p. 619.
3. Chu, L. and J. Wang, *Comparison of polyurethane foam and biodegradable polymer as carriers in moving bed biofilm reactor for treating wastewater with a low C/N ratio.* Chemosphere, 2011. **83**(1): p. 63-68.
4. Zhang, X., et al., *Effect of filling fraction on the performance of sponge-based moving bed biofilm reactor.* Bioresource Technology, 2016. **219**: p. 762-767.
5. ČSN 75 7835, *Jakost vod - Stanovení termotolerantních koliformních bakterií a Escherichia coli*, 03/2009, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 12 s. Třídící znak 75 7835: Praha.
6. ČSN EN ISO 16266, *Jakost vod - Stanovení Pseudomonas aeruginosa - Metoda membránových filtrů*, 10/2008, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 16 s. Třídící znak 75 7850: Praha. .
7. Vyhláška č. 252/2004 Sb., *vyhláška, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody* - znění od 27. 4. 2018. In: Zákony pro lidi.cz [online]. © AION CS 2010–2023 [cit. 22. 11. 2023]. Dostupné z: https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2004-252#f6226190.
8. ČSN EN ISO 6222, *Jakost vod – Stanovení kultivovatelných mikroorganismů – Stanovení počtu kolonií očkováním do živného agarového kultivačního média.* 03/2000, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 8 s. Třídící znak 75 7821: Praha.
9. Štěpánek, M., *Biologické metody vyšetřování vod ve zdravotnictví.* 1982: Avicenum.
10. Říhová Ambrožová, J., *Mikrobiologie v technologii vod. 1. vyd.* Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,. Praha 2004. Str. 186. ISBN 80-7080-534-X.

VYUŽITÍ BIODEGRADABILNÍCH POLYURETHANOVÝCH PĚN K INTENZIFIKACI NITRIFIKACE NA ČISTÍRNÁCH ODPADNÍCH VOD

Bc. Barbora Stiborová, Ing. Martin Pečenka, Ph.D.
Ústav technologie vody a prostředí, e-mail: stiboror@vscht.cz

Klíčová slova: nitrifikace; PUR; kinetické testy; denitrifikace; aktivovaný kal

Úvod

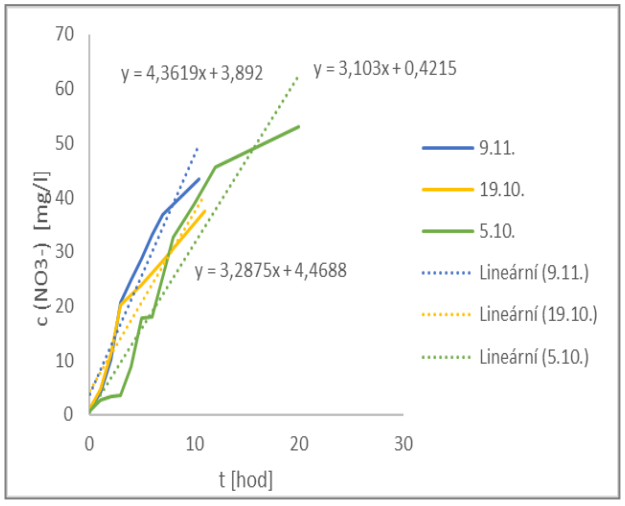
Tato práce se zabývá zvýšením účinnosti procesu nitrifikace použitím biodegradabilních nosičů biomasy z polyuretanových materiálů (PUR) a je součástí projektu TAČR č. SS06020070 „Nitriplast". Konkrétně se zabývá sledováním a vyhodnocováním fyzikálně-chemických parametrů z hlediska vlivu aplikace nosičů biomasy na odstraňování anorganických forem dusíku. V rámci laboratorních experimentů byly provozovány čtyři SBR modely s aktivovaným kalem z čistírny odpadních vod (ČOV), přičemž do třech reaktorů byly přidány nosiče biomasy z různých typů PUR pěn. Čtvrtý model byl pouze s aktivační směsí a sloužil pro srovnávací účely. V jednotlivých modelech byly použity následující typy PUR pěn: v modelu R1: PUR_A_2020, v modelu R2: PUR_SA_U0,6 a v modelu R3: PUR_0,8_am. Laboratorní modely byly provozovány jako semikontinuální.

Použité metody

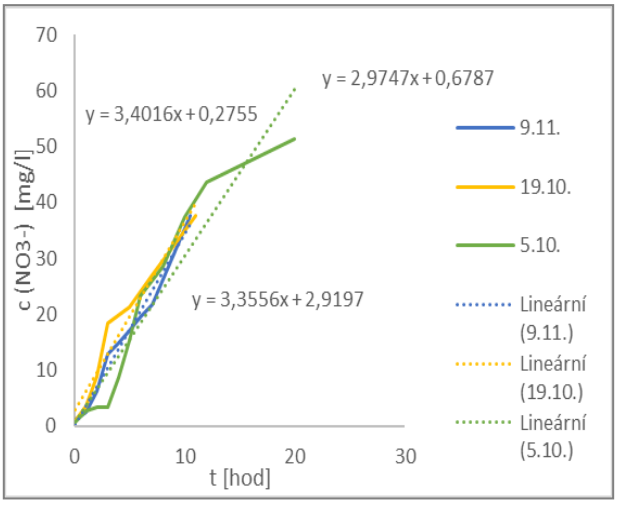
Pro hodnocení účinnosti použití PUR pěn pro intenzifikaci procesů biologického odstraňování sloučenin dusíku byla provedena sada nitrifikačních a denitrifikačních kinetických testů, kdy se v modelech nejprve nastavily podmínky pro proces nitrifikace a v pravidelných časových intervalech se z každého modelu odebíraly a filtrovaly vzorky aktivační směsi. V momentě, když nitrifikační bakterie využily většinu nadávkovaného amoniakálního dusíku, byla změnou podmínek v reaktoru zahájena denitrifikační část testu a dále se v časových intervalech odebíraly vzorky. V přefiltrovaných vzorcích se analyticky stanovily anorganické formy dusíku (N_{amon}, $N\text{-}NO_3^-$) a ve vzorcích z procesu denitrifikace se také stanovily hodnoty $CHSK_{Cr}$. Při každém odběru se rovněž sledovala hodnota pH. V každém reaktoru byla stanovena aktuální koncentrace biomasy a organický podíl v sušině kalu. Kinetické testy byly vyhodnocovány na základě výpočtu objemových (r_V) a specifických (r_X) rychlostí jednotlivých biochemických procesů.

Výsledky

Množství získaných výsledků je nad rámec rozsahu tohoto textu, proto jsou v Tab. 1 a Tab. 2 shrnuty především vývoje specifických rychlostí sledovaných biochemických procesů za celé testovací období. Na Obr. 1 a Obr. 2 jsou pak graficky znázorněny průběhy provedených nitrifikačních testů pro reaktory R3 (vyhodnocen jako nejlépe fungující) a R4 (srovnávací reaktor).



Obr. 1: Kinetické testy nitrifikace – model R3



Obr. 2: Kinetické testy nitrifikace – model R4

Účinnost nitrifikace byla vyhodnocována na základě specifických rychlostí nárůstu koncentrace dusičnanového dusíku, aby byla eliminována pozitivní chyba měření způsobená inkorporací amoniakálního dusíku do nově vzniklé biomasy. Na obrázcích jsou také lineární spojnice trendu a jejich rovnice, z nichž byly odečteny hodnoty objemové rychlosti r_V. Z dalších sledovaných parametrů je zajímavý např. vývoj koncentrace biomasy v testovacích reaktorech. Přestože docházelo k pravidelnému a významnému odběru biomasy kalu (stanovení koncentrace biomasy, odběr vzorků pro analýzy během kinetických testů), celková sušina kalu ve všech reaktorech mírně rostla po celou dobu trvání experimentu. Lze tedy říci, že reaktory byly provozovány za optimálních podmínek pro kultivaci biomasy, bez negativních vlivů, jako je nedostatek makro i mikronutrientů, nízká koncentrace kyslíku nebo vliv inhibitorů biochemických procesů. K inhibici procesů, především nitrifikace (autoinhibici), docházelo pouze vlivem poklesu pH při oxidaci amoniakálního dusíku, což vyžadovalo (především v počáteční fázi provozu modelů, kdy se ještě nejednalo o ustálený stav) pravidelnou úpravu hodnoty pH přídavkem roztoku uhličitanu sodného.

Tabulka 1: Specifické rychlosti procesů vztažené na organický podíl biomasy r_{XO} (mg/g·h) – testy nitrifikace

	Přírůstek $N\text{-}NO_3^-$				Úbytek N_{amon}			
Datum	**R1**	**R2**	**R3**	**R4**	**R1**	**R2**	**R3**	**R4**
5. 10. 2023	1,55	1,53	1,32	1,35	-2,70	-2,69	-2,23	-2,47
12. 10. 2023	0,99	0,87	1,00	1,12	-1,65	-1,64	-1,44	-1,64
19. 10. 2023	1,24	1,27	1,62	1,43	-1,93	-1,84	-2,26	-2,08
26. 10. 2023	1,16	1,48	1,32	1,36	-2,24	-2,74	-2,39	-2,67
2. 11. 2023	1,01	1,21	1,01	1,02	-1,69	-2,05	-1,71	-1,82
9. 11. 2023	0,55	0,61	0,57	0,59	-2,24	-2,74	-2,39	-2,67

Tabulka 2: Specifické rychlosti procesů vztažené na organický podíl biomasy r_{XO} (mg/g·h) – testy denitrifikace

Datum	Úbytek NO_3^-				Úbytek $CHSK_{Cr}$			
	R1	**R2**	**R3**	**R4**	**R1**	**R2**	**R3**	**R4**
5. 10. 2023	-2,76	-2,85	-2,53	-2,82	-16,91	-26,92	-7,99	-16,08
12. 10. 2023	-4,67	-5,22	-5,60	-5,68	-19,12	-21,14	-26,53	-32,76
19. 10. 2023	-4,14	-3,93	-4,81	-4,94	-31,67	-16,69	-32,88	-38,27
26. 10. 2023	-4,86	-5,43	-5,11	-6,10	-36,01	-34,61	-40,27	-26,14
2. 11. 2023	-5,49	-4,95	-4,70	-5,88	-49,12	-23,19	-28,18	-24,32
9. 11. 2023	-4,00	-3,20	-2,84	-4,31	-48,33	-24,68	-34,94	-40,60

Závěry a diskuse

Vyhodnocení pouze na základě specifických rychlostí je komplikované, záleží na mnoha faktorech. Optimální hodnoty specifických rychlostí mohou být ovlivněny hodnotou pH, teplotou, dostupností živin a inhibičními faktory. Na základě souboru sledovaných parametrů, mezi které, kromě specifických rychlostí nitrifikace a denitrifikace, patřily hodnota pH v reaktorech během čistícího cyklu, koncentrace suspenzní biomasy v reaktorech, hodnota kalového indexu (KI) a stabilita polyuretanových nosičů biomasy v prostředí kalové suspenze a jejich, byl jako nejvhodnější vyhodnocen nosič s označením PUR_A_2020 v reaktoru R3. Nosič PUR_0,8_am v reaktoru R2 nevykázal dostatečnou stabilitu v prostředí suspenzní biomasy, v průběhu měsíčního experimentu se zcela rozpadl a jeho částice se staly součástí biomasy kalu. Materiál PUR_SA_U0,6 použitý na nosiče biomasy v reaktoru R1 byl patrně nejvíce hydrofobní, elementy nosičů plavaly po celou dobu experimentu na hladině míchaného reaktoru a nedošlo k jejich rozptýlení v účinném objemu reaktoru. V další etapě experimentů bude z testovacích modelů ponechán v provozu reaktor R3 s nejlépe hodnoceným nosičem biomasy a bude sledována rychlost degradace použitého materiálu.

Literatura

1. Horáková M. (2003): *Analytika vody.* Vyd. 2, opr. A rozš. Praha: Vydavatelství VŠCHT, ISBN 978-80-7080-520-6.

POUŽITÍ RECYKLAČNÍ MEMBRÁNOVÉ TECHNOLOGIE PRO PRÁDELENSKÉ VODY

Bc. Adéla Vykydalová, Mgr. Martina Repková, Ph.D.
Ústav technologie vody a prostředí, e-mail: vykydala@vscht.cz

Klíčová slova: průmyslová odpadní voda; prádelenská voda; recyklační technologie; flotace; membránové procesy; ultrafiltrace; reverzní osmóza; permeát

Úvod

Voda je klíčovou surovinou nezbytnou pro mnoho průmyslových procesů. Průmyslové podniky spotřebovávají velké množství vody pro chlazení, čištění, zpracování a výrobu surovin. Průmyslové odpadní vody jsou nevyužitým zdrojem, který má potenciál. Opětovné využití průmyslových odpadních vod může pomoci snížit spotřebu distribuované vody, snížit náklady na likvidaci odpadů a snížit negativní dopad na životní prostředí. V této práci se zabývám recyklací prádelenské odpadní vody pomocí fyzikálně-chemických metod. Každá prádelna může mít rozdílné složení odpadní vody, díky používání různých pracích prostředků, míře znečištěného prádla a také díky objemu praného prádla. Práce se věnuje provozu a ověření funkčnosti poloprovozní pilotní jednotky zahrnující proces flotace a membránové procesy – ultrafiltrace, reverzní osmóza. Poloprovozní pilotní jednotka byla sestavena firmou ASIO TECH spol. s. r. o. a byla umístěna a testována ve zvoleném prádelenském podniku. Bylo sledováno 8 parametrů. Vzorky byly odebírány ze třech míst pilotní jednotky v rozsahu dvou měsíců. Vzorky byly odebrány z prádelenské odpadní vody, permeátu a koncentrátu reverzní osmózy.

Použité metody

Stanovení pH a vodivosti bylo měřeno po převozu v laboratoři multimetrem HI 5522 značky Hanna instruments. Sondy přístroje byly ponořeny do vzorku a po ustálení byly z obrazovky odečteny všechny potřebné hodnoty. Stanovení $CHSK_{Cr}$ proběhlo v souladu s normou ČSN ISO 15705 (zkumavková metoda). Zkumavky nebyly zakoupené originály, ale vytvořené v laboratoři podle Martiny Švábové, která přípravu zkumavek pro měření $CHSK_{Cr}$ popisuje ve své bakalářské práci – Optimalizace koagulačního postupu při čištění odpadních vod. Stanovení BSK_7 proběhlo v souladu s normou ČSN EN ISO 5815-1. Stanovení nerozpuštěných látek (NL) bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN 872. Stanovení rozpuštěných látek (RL) ve vzorcích bylo provedeno v souladu s normou ČSN 75 7346. Stanovení rozpuštění anorganických solí (RAS) proběhlo v souladu s normou ČSN 75 7347. Stanovení fosforu bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN ISO 6878.

Výsledky

Tabulka 1: Vyhodnocení stanovovaných parametrů prádelenské odpadní vody

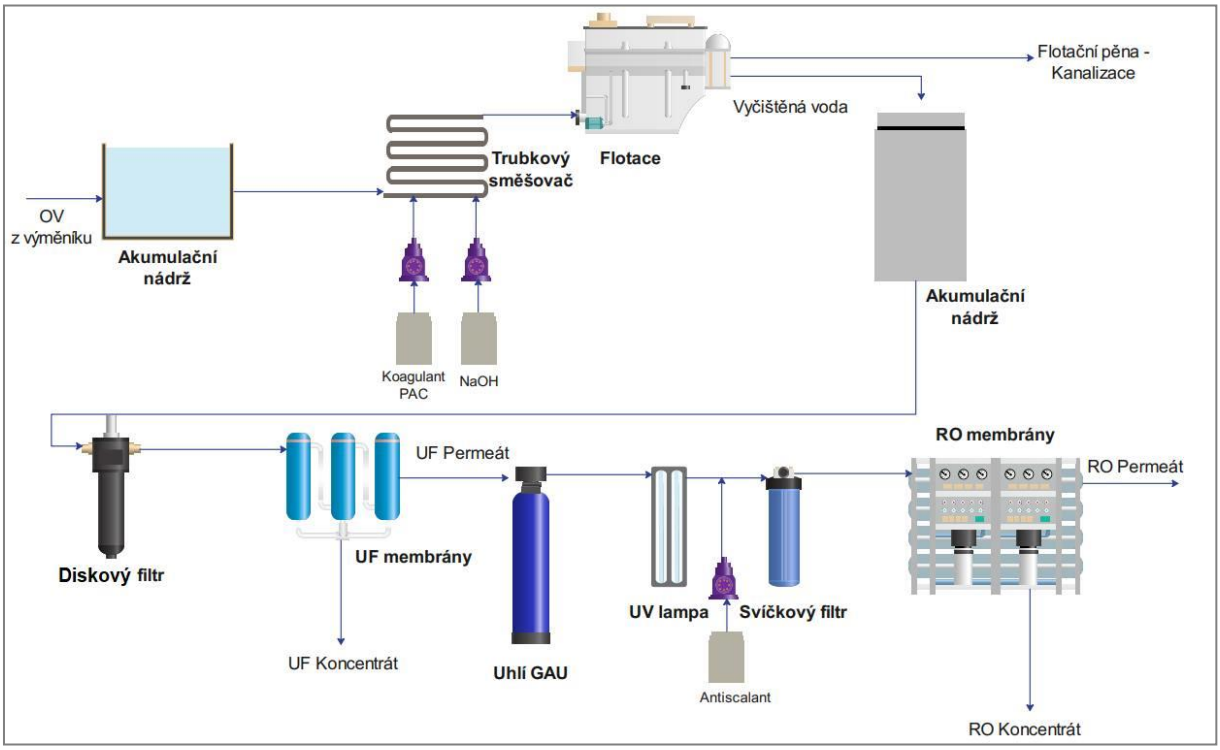
VSTUP	pH	vodivost [mS/cm]	$CHSK_{Cr}$ [mg/l]	NL [mg/l]	RL [mg/l]	RAS [mg/l]	fosfor [mg/l]		BSK_7 [mg/l]
MEDIÁN	9,885	1,35	650	56	1060	766	<0,5	PRŮMĚR	195
MAD	0,115	0,13	123	20	95	58	x	SMĚR. ODCHYLKA	29

Tabulka 2: Vyhodnocení stanovovaných parametrů permeátu z reverzní osmózy

RO-PERMEÁT	pH	vodivost [mS/cm]	$CHSK_{Cr}$ [mg/l]	NL [mg/l]	RL [mg/l]	RAS [mg/l]	fosfor [mg/l]		BSK_7 [mg/l]
MEDIÁN	8,4	0,023	80	<2	<10	<100	<0,5	PRŮMĚR	5
MAD	0,3	0,002	23	x	x	x	x	SMĚR. ODCHYLKA	1

Tabulka 3: Vyhodnocení stanovovaných parametrů koncentrátu z reverzní osmózy

RO-KONCENTRÁT	pH	vodivost [mS/cm]	$CHSK_{Cr}$ [mg/l]	NL [mg/l]	RL [mg/l]	RAS [mg/l]	fosfor [mg/l]		BSK_7 [mg/l]
MEDIÁN	7,94	4,1	720	26	3124	2801	2,2	PRŮMĚR	258
MAD	0,09	0,5	102	8	403	417	1,5	SMĚR. ODCHYLKA	24



Obr. 1: Schéma testované poloprovozní pilotní jednotky

Závěr

Z výsledků vyplývá, že kombinace flotace a membránových procesů je velice účinná pro čištění odpadní průmyslové vody. Všechny sledované parametry pro permeát měly nízké hodnoty kontaminace. Z měření tedy vyplývá, že jednotka je účinnou a vhodnou metodou k čištění odpadní prádelenské vody a permeát je vhodný k opětovnému využití pro proces praní nebo jako zdroj vody pro parní vyvíječ. Jednotka pracovala správně a z výsledků je patrné, že došlo k separaci látek ze vstupu do koncentrátu. Jednotka má ale velké množství doplňujících příslušenství. Samotná část flotace a membrán je ekonomicky náročná a s dalšími příslušenstvími celková hodnota jednotky roste. Nicméně pro posouzení rentability této pilotní poloprovozní jednotky by bylo vhodné vypracovat podrobnější ekonomickou studii.

Literatura

1. QIAN, Yi. Point Sources of Pollution: Local Effects and their Control - Volume II. 2009. vyd. B.m.: EOLSS Publications, nedatováno. ISBN 978-1-84826-617-9.
2. Malý J., Hlavínek P. (1996): Čištění průmyslových odpadních vod. Brno, NOEL 2000, ISBN 80-86020-05-3.
3. ČSN ISO 15705 (2008): Jakost vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSKCr) - Metoda ve zkumavkách. 4. ČSN EN ISO 5815-1 Kvalita vod (2020): Stanovení biochemické spotřeby kyslíku po n dnech (BODn), ČNI.
4. ČSN EN 872 (2005): Jakost vod – Stanovení nerozpuštěných látek – Metoda filtrace filtrem ze skleněných vláken.
5. ČSN 75 7346 OPRAVA 1 (2026): Jakost vod – Stanovení rozpuštěných látek, ČNI.
6. ČSN 75 7347 (2009): Jakost vod – Stanovení rozpuštěných anorganických solí v odpadních vodách – Gravimetrická metoda po filtraci filtrem ze skleněných vláken, ČNI.
7. ČSN EN ISO 6878 (2005): Jakost vod – Stanovení fosforu – Spektrofotometrická metoda s molybdenanem amonným, ČNI.

STANOVENÍ ANIONTŮ V ODPADNÍCH VODÁCH Z VÝROBY BUNIČINY

Bc. Tereza Wasniowska, prof. Ing. Karel Ventura, CSc.
Ústav technologie vody a prostředí, e-mail: wasniowt@vscht.cz

Klíčová slova: buničina; sírany; chloridy; izotachoforéza; gravimetrie; titrace; kyvetové testy

Úvod

Výroba viskózové buničiny sulfitovým (kyselým) způsobem je spojená s produkcí velkého množství odpadní vody (OV), které je potřeba před vypuštěním do vodního toku vyčistit na ČOV. Nutnost sledovat charakter OV vyplývá ze zákonných maximálních limitních koncentrací látek, které může podnik za 1 rok vypustit do řeky a jejich překročení je pokutováno. Sírany se do odpadní vody dostávají při čištění odpadní vody v podobě koagulačních ($Al_2(SO_4)_3$) a neutralizačních činidel (H_2SO_4), ale také přímo při procesu výrobu viskózové buničiny pro zajištění kyselé hodnoty pH. Chloridy se do OV dostávají po přídavku NaClO na úpravu sedimentačních vlastností kalu, dále v podobě koagulantu ($FeCl_3$).

Použité metody

Gravimetrické stanovení síranů je založeno na srážení ve slabě kyselém prostředí $BaCl_2$ za vzniku málo rozpustné sraženiny $BaSO_4$. Argentometrické stanovení chloridů $AgNO_3$ za indikace K_2CrO_4 je založená na principu srážecí titraci za vzniku Ag_2CrO_4. Kyvetové testy (KIT) jsou založeny na principu předem nadávkované reagencie v komerčně dodávaných kyvetách. Vzorek a dalším reagencie se nadávkují do kyvet. Po uplynutí reakční doby je kyveta vložený do spektrofotometru, který vyhodnotí obsah látky v mg L^{-1}. Izotachoforézu (ITP) řadíme do skupiny elektroforetických metod. Separace složek je založená na rozdílné elektroforetické mobilitě složek. ITP se od ostatních elektromigračních technik odlišuje např. využitím vedoucího a koncového elektrolytu pro separaci. Migrační chování částic v elektrickém poli způsobí rozdělení iontů na ostře definované frakce, které jsou postupně detekovány.

Výsledky

Byly stanoveny následující statistické parametry: průměrná hodnota, nejistota výsledku, interval spolehlivosti, vybrané kvantilové míry, návratnost, hodnota relativní směrodatné odchylky, který vyjadřovala opakovatelnost metody. Pravdivost výsledků byla ověřená pomocí Studentova t-testu a lineární regrese.

Tabulka 1: Vyhodnocení návratnosti jednotlivých metod

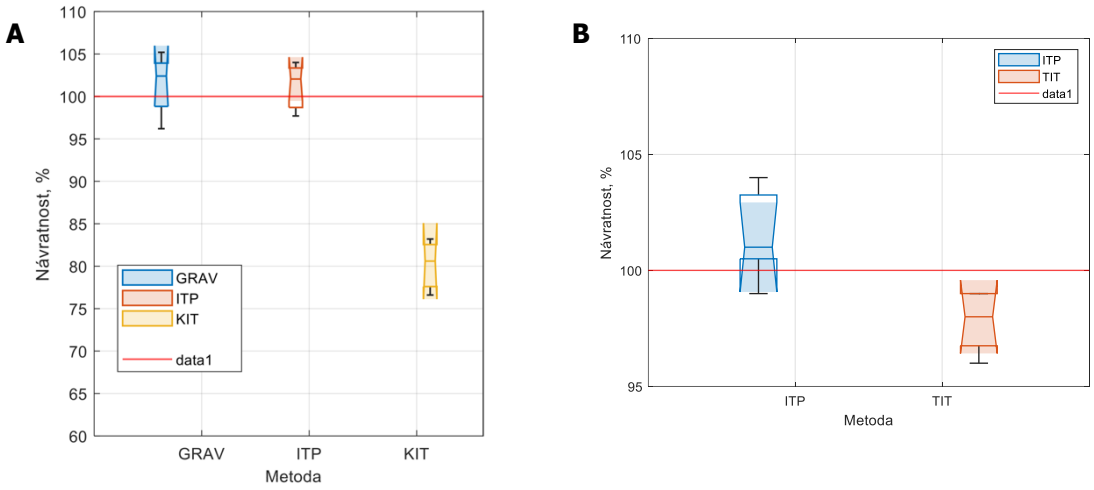
Analyt	SO_4^{2-}				Cl^-	
	Gravimetrie	**ITP**	**KIT**	**ITP**	**Titrace**	**ITP**
	962	1040	416	493	96	103
	1052	1015	403	494	97	101
	1024	1029	383	489	99	99
	997	1038	x	x	99	104
	1035	1026	x	x	98	101
R [%]	**101,0**	**103,0**	**80,1**	**98,4**	**97,8**	**101,6**

Tabulka 2: Statistické vyhodnocení naměřených dat reálných vzorků

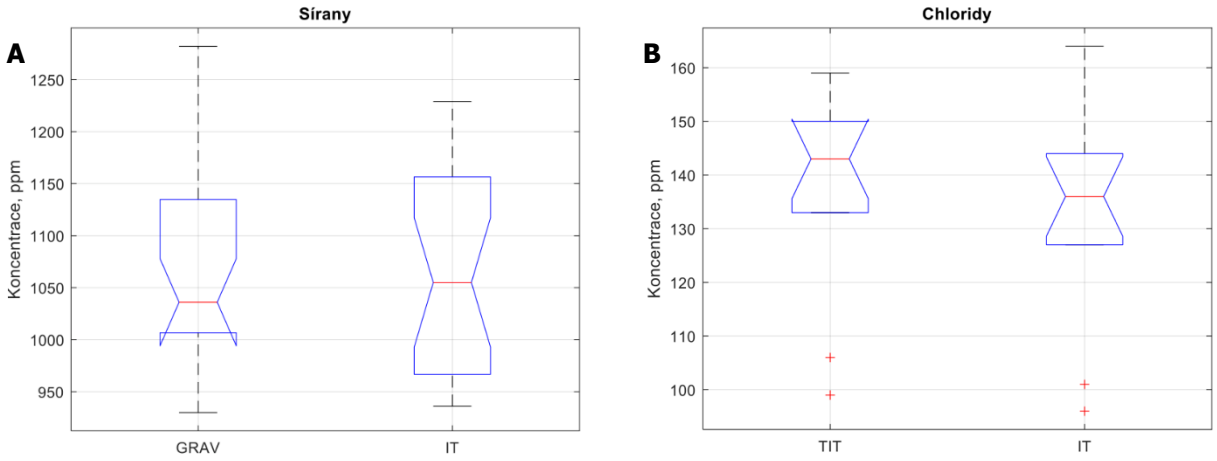
Metoda	Analyt	Průměr	SD	IS	$x_{0.25}$	$x_{0.5}$	$x_{0.75}$
Gravimetrie	SO_4^{2-}	1065	92	1028–1103	1007	1036	1135
Kyvetové testy		891	86	855–926	834	894	962
Korekce (KIT)		1112	107	1069–1156	1042	1117	1202
ITP		1051	95	1012–1090	967	1026	1129
Titrace	Cl^-	145	8,94	140–150	139,5	144	155,5
ITP		140	11,07	134–147	134,5	138	149

Závěry a diskuse

Výsledkem práce je aplikovatelnost metody ITP na odpadní vody se zaměřením na stanovení aniontů. Výsledné koncentrace iontů je možné vyhodnotit jednoduše pomocí vícebodové kalibrace. Na základě provedených testů, které potvrdily spolehlivost instrumentace. V provozní laboratoři je nutné používat takové metody, která jsou rychlé, spolehlivé a jednoduché. ITP je proto výhodné i z důvodu spotřeby chemikálií. Kyvetové testy jsou použitelné pouze v případě nemožnosti analyzovat vzorky pomocí ITP. Výsledky lze považovat pouze za orientační i po použití korekčního faktoru.



Obr. 1: Modelové vzorky. Stanovení návratnosti jednotlivých metod pro sírany (viz A), pro chloridy (viz B)



Obr. 2: Krabicové grafy pro jednotlivé metody reálných vzorků pro sírany (viz A), pro chloridy (viz B); + odlehlé body – nebyly dále vyhodnocovány statistickými metodami

Literatura

1. Boček P., Deml M., Gebauer P., Dolník V. (1987): Analytická kapilární izotachoforéza. Československé akademie věd. Praha
2. ČSN ISO 9280 (1995): Jakost vod. Stanovení síranů. Gravimetrická metoda a chloridem barnatým. 2. Hydroprojekt. Praha.
3. ČSN ISO 9297 (1996): Jakost vod. Stanovení chloridů. Argentometrické stanovení s chromanovým indikátorem (metoda podle Mohra). 2. Hydroprojekt. Praha.
4. Sírany kyvetový test 150-900 mg/L SO_4: Working procedure: LCK353 Sulphate. HACH (2019): Be Right [online].
5. HACH LANGE. Praha. [cit. 2022-11-06]. Dostupné z:https://cz.hach.com/product.detail-downloads.jsa ?id=25651599624
6. Výroba sulfitové buničiny: Integrované povolení čj. 8279/2005/ŽPZ/Klv/0015 ze dne 8.9.2005, ve znění pozdějších změn (2005): Msk.cz [online]. Ostrava. [cit. 2022-12-10]. Dostupné z: https://www.msk.cz/assets/temata/zivotni_ prostredi/lenzing-biocel-paskov---vyroba-sulfitove-buniciny.pdf

BIOMETHANIZACE CO_2 Z BIOPLYNU V TECHNOLOGICKÉM USPOŘÁDÁNÍ IN-SITU

Bc. Ondřej Veselý, doc. Ing. Dana Pokorná, CSc.
Ústav technologie vody a prostředí, e-mail: veselyg@vscht.cz

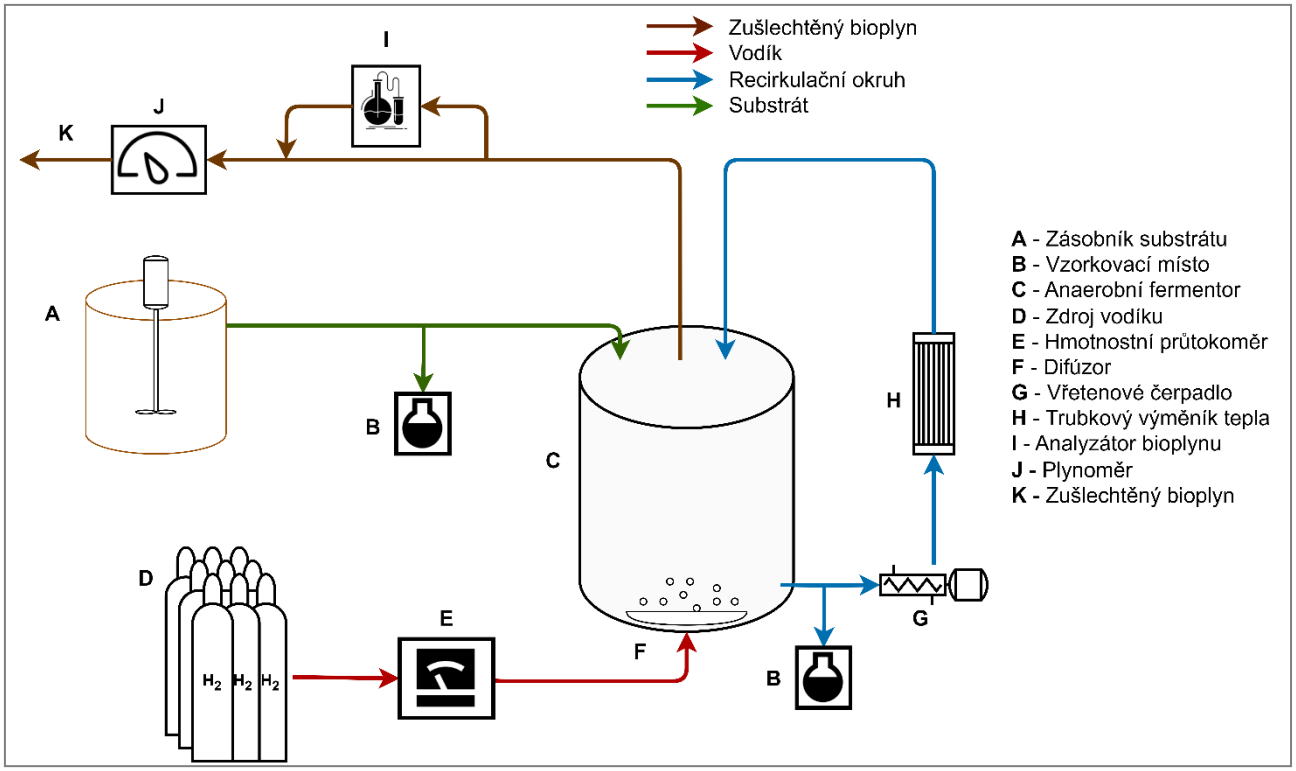
Klíčová slova: bioplyn; biomethan; oxid uhličitý; hydrogenotrofní methanogeny; vodík; in-situ

Úvod

Bioplyn, produkt anaerobní fermentace, je obnovitelný zdroj energie, který obsahuje vedle energeticky využitelného methanu (CH_4) také významné množství oxidu uhličitého (CO_2). Jeho obsah v bioplynu je v závislosti na použitém substrátu 30 až 40 %, což značně omezuje možnosti využití bioplynu [1]. Pro zvýšení jeho výhřevnosti je potřeba zredukovat obsah CO_2. Toho lze dosáhnout využitím metabolismu hydrogenotrofních methanogenů, schopných biokonverze CO_2 a vodíku (H_2) na CH_4 [2]. Jedná se o efektivní a ekologicky šetrnou biotechnologii, pomocí níž lze snížit jak obsah CO_2, tak navýšit produkci CH_4 [3]. Produkce H_2 jako redukčního činidla pro redukci CO_2, je úzce spojena s konceptem P2G (power-to-gas). Jedná se o výrobu H_2 elektrolýzou vody za využití přebytečné energie z obnovitelných zdrojů. Je to vlastně zakonzervování přebytečné elektrické neskladovatelné energie ve formě H_2 [4]. Proces biomethanizace v uspořádání in-situ, který je popisován a řešen v této práci, je založen na dávkování H_2 přímo do anaerobního fermentoru.

Použité metody

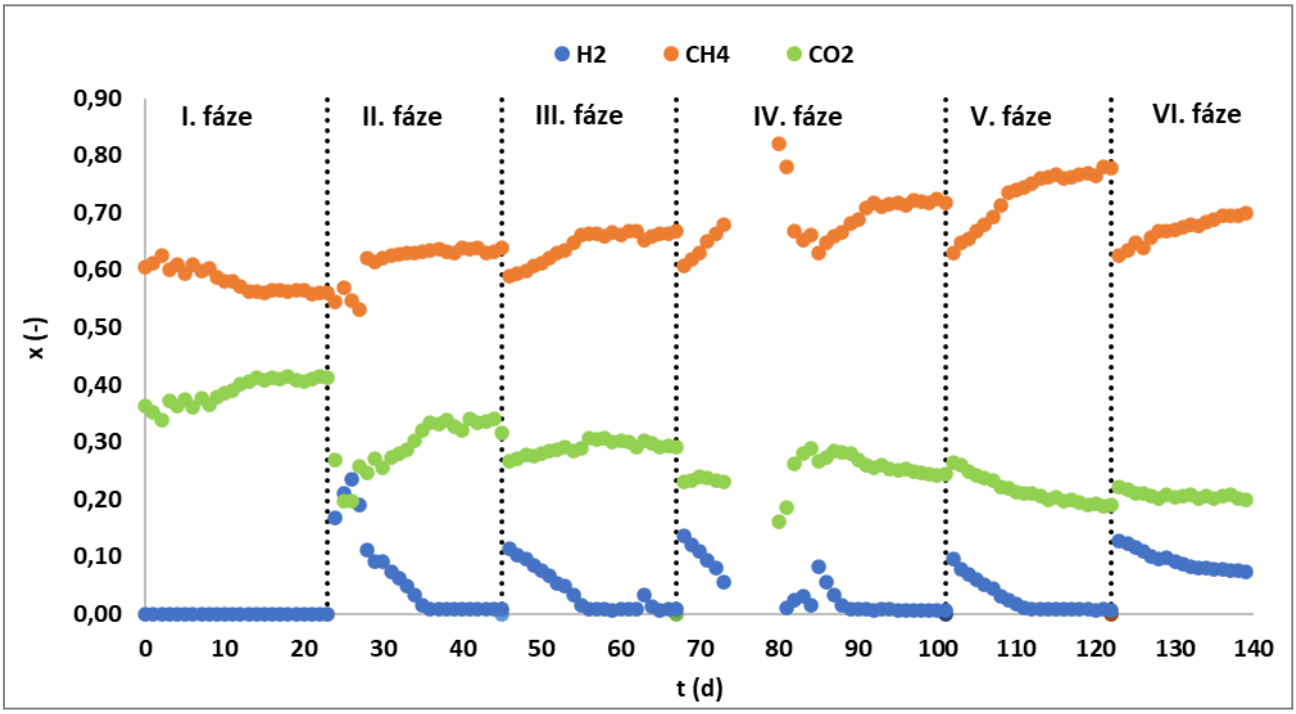
In-situ reaktor byl provozován po dobu 139 dní na ČOV Hradec Králové. Schématické znázornění zapojení reaktoru včetně procesních proudů je zjednodušeně uvedeno na Obr. 1. Jako substrát byla použita směs primárního a přebytečného aktivovaného kalu. H_2 byl dávkován z tlakových lahví přes difuzor umístěný na dně reaktoru. Recirkulační okruh sloužil k míchání a ohřevu kapalné fáze. Reaktor byl provozován za mezofilních podmínek. Množství a kvalita zušlechtěného bioplynu byly monitorovány a vyhodnocovány během celého provozu.



Obr. 1: Schéma zapojení in-situ reaktoru

Výsledky

Provoz reaktoru byl rozdělen do celkem šesti fází. V I. fázi docházelo k aklimatizaci biomasy bez dávkování H_2. Bioplyn v této fázi obsahoval 56,7 ± 0,9 % CH_4 (Obr. 2). Od II. fáze byla postupně zvyšována dávka H_2. Se zvyšující se dávkou H_2 docházelo k navyšování produkce CH_4 a jeho obsahu v bioplynu až do V. fáze. Zušlechtěný bioplyn obsahoval v V. fázi v ustáleném stavu 76,4 ± 1,0 % CH_4. Ve VI. fázi obsahoval zušlechtěný bioplyn zvýšené množství H_2.



Obr. 2: Složení zušlechtěného bioplynu v průběhu provozu reaktoru

Závěry a diskuse

Úspěšně byl ověřen provoz biomethanizačního reaktoru v uspořádání in-situ. Sledování procesu probíhalo v šesti provozních fázích s rozdílným zatížením H_2. Nejlepších výsledků bylo dosaženo v V. fázi, kdy zušlechtěný bioplyn obsahoval 76,4 ± 1,0 % CH_4, což je o 19,7 % více než v I. fázi, ve které obsahoval bioplyn 56,7 ± 0,9 % CH_4. V porovnání s jinými výzkumnými skupinami se jedná o uspokojivý výsledek. Například ve studii Sarker, Wijnsma [5] obsahoval zušlechtěný bioplyn 65 – 72 % CH_4, Thapa a Park [6] dosáhli ve své studii koncentrace CH_4 v bioplynu 71 %. V průběhu VI. fáze byl sledován zvýšený obsah H_2 v zušlechtěném bioplynu, což znamenalo, že mikroorganismy toto zvýšené množství už nedokázaly zpracovat a bylo dosaženo provozních limitů.

Literatura

1. Su, B., et al., *Using photovoltaic thermal technology to enhance biomethane generation via biogas upgrading in anaerobic digestion.* Energy Conversion and Management, 2021. 235: p. 113965.
2. Wu, L., et al., *Upgrading biogas produced in anaerobic digestion: Biological removal and bioconversion of CO2 in biogas.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021. 150: p. 111448.
3. Alfaro, N., et al., *Evaluation of process performance, energy consumption and microbiota characterization in a ceramic membrane bioreactor for ex-situ biomethanation of H2 and CO2.* Bioresource technology, 2018. 258: p. 142-150.
4. Zabranska, J. and D. Pokorna, *Bioconversion of carbon dioxide to methane using hydrogen and hydrogenotrophic methanogens.* Biotechnology Advances, 2018. 36(3): p. 707-720.
5. Sarker, S., S.N. Wijnsma, and K.M. Lien, *Lessons learned from an experimental campaign on promoting energy content of renewable biogas by injecting H2 during anaerobic digestion.* Energies, 2020. 13(14): p. 3542.
6. Thapa, A., et al., *In-situ biogas upgrading in an anaerobic trickling filter bed reactor treating a thermal post-treated digestate.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. 9(6): p. 106780.

CHOVÁNÍ SLITIN VE VYSOKOTEPLOTNÍCH PROSTŘEDÍCH

Bc. Claudia Bartošová, Ing. Jana Rejková, Ph.D.
Ústav energetiky, e-mail: bartosog@vscht.cz

Klíčová slova: CCS technologie; vysokoteplotní koroze; austentické oceli; niklové slitiny; XPS; SEM; EDS

Úvod

Tato práce se zabývá vlivem vysoké teploty a prostředí (oxidu uhličitého/argonu) na slitiny niklu a austentické oceli pro využití v CCS technologiích (angl. Carbon Capture and Storage). Tyto technologie se zabývají záchytem CO_2 ze spalin průmyslových technologií a jeho následným ukládáním pod zem pro potenciální budoucí využití. U záchytu CO_2 rozlišujeme 3 hlavní skupiny technologií: před spalováním, po spalování a oxyfuel spalování. Pro naše využití uvádíme příklady dvou metod, kterými se CO_2 separuje po spalování. Tou první z nich je mokré čištění s vodným roztokem aminů, kde se spaliny nechávají zreagovat s aminy a následně se parou desorbuje CO_2. Druhou metodou je vysokoteplotní sorpce na CaO (pálené vápno) tzv. karbonátová smyčka [1, 2]:

Karbonátor	$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$
Kalcinátor	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

Oxid uhličitý se následně vysokotlakým potrubím transportuje do podzemních úložišť. Podle geologického podkladu rozlišujeme hned několik mechanismů uskladňování, a to jsou strukturální, reziduální, rozpouštěcí a minerální.
Vzhledem ke kritickým podmínkám – vysoké teplotě a agresivnímu prostředí, které technologie CCS zahrnují, jsme vybrali převážně vzorky niklové oceli, které jsou odolné vůči vysokým teplotám a pro porovnání ještě dvě austentické oceli, a to vzorky 800H a 316L, aby byl patrný rozdíl v chování za vysoké teploty.

Použité metody

Vysokoteplotní expozice byly obě prováděny při teplotě 900 °C po dobu 500 hodin. Lišily se pouze v prostředí, ve kterém probíhaly, první probíhala v prostředí oxidu uhličitého a druhá v inertním plynu, a to v argonu.

Obr. 1: Aparatura pro expozici v CO_2 a Ar

Vzorky po expozici byly a budou vyhodnocovány několika metodami. Jako první byla provedena gravimetrie – nárůst či úbytek hmotnosti, XPS – informace o chemickém složení povrchu, SEM – informace o topografii povrchu vzorku a EDS - informace o chemickém složení v řezu a na povrchu vzorku.

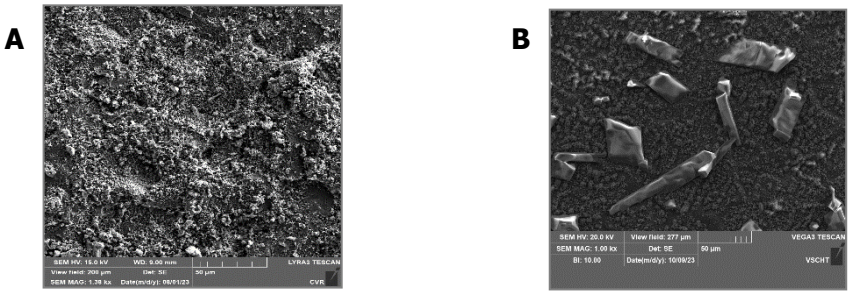
Výsledky

Z gravimetrické vyhodnocení u expozice prováděné v argonu vyplývá, že u všech vzorků, s výjimkou austentické oceli 316L, dochází po expozici k úbytku hmotnosti materiálu (viz Tab. 1). Na vzorku 316L vznikala viditelnější vrstva korozních produktů, na rozdíl od ostatních materiálů, kde byly vrstvy velmi tenké. To mohl být důvod v nárůstu hmotnosti. A však změny hmotností jsou u všech vzorků velice malé a můžou být částečně způsobeny přesností měření.

Tabulka 1: Rozměry a hmotnost vzorků před a po expozic v argonu

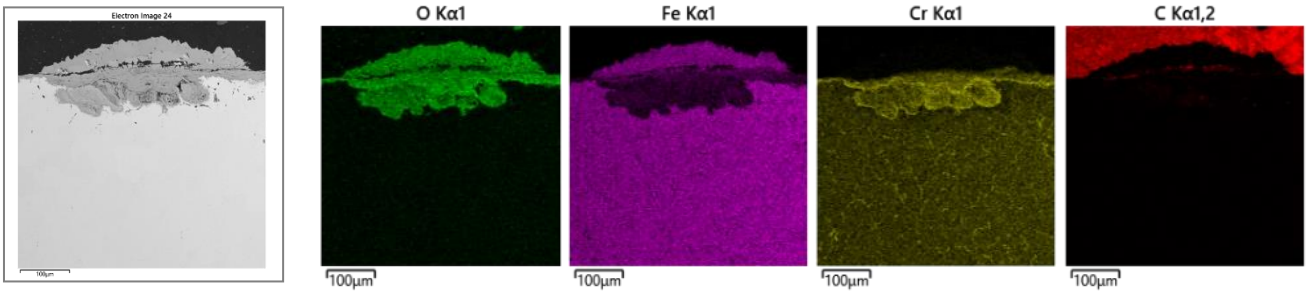
Vzorky	1						2					
	v [cm]	š [cm]	h [cm]	$m_{před}$ [g]	m_{po} [g]	$m_{roz.}$ [g]	v [cm]	š [cm]	h [cm]	$m_{před}$ [g]	m_{po} [g]	$m_{roz.}$ [g]
MoNiCr	0,92	0,94	0,56	3,5997	3,6123	-0,0126	0,95	0,91	0,56	3,488	3,5	-0,012
C22	1	0,91	0,3	2,4128	2,414	-0,0012	0,94	0,83	0,3	1,9635	1,965	-0,0015
316L		1,29	0,58	4,3286	4,3196	0,009		1,29	0,21	1,9162	1,9146	0,0016
625	0,93	0,98	0,33	2,3123	2,3148	-0,0025	1,12	0,95	0,33	2,708	2,7109	-0,0029
601	0,9	0,9	0,33	2,1501	2,1544	-0,0043	0,98	0,96	0,3	1,9719	1,9765	-0,0046
617	0,82	0,81	0,32	1,842	1,8456	-0,0036	1,4	0,9	0,33	2,7201	2,7249	-0,0048
738	1,9	0,71	0,28	1,0794	1,0852	-0,0058	1	0,64	0,29	0,995	1,0008	-0,0058
800H	1,67	0,71	0,16	1,3957	1,3992	-0,0035	1,61	0,72	0,13	1,2646	1,2681	-0,0035

Jako příklad zde uvádíme vyhodnocení metodou SEM u vzorku 316L jak pro expozici v CO_2 a v Ar (viz Obr. 2). Na povrchu je viditelná přilnavá korozní vrstva, je však patrný rozdíl a to ten, že u expozice v argonu jsou lokalizované krystaly. Pro tuto expozici zatím nemáme výsledky složení povrchu, a tak s přesností nemůžeme říct, jaké prvky tyto krystaly tvoří.



Obr. 2: Vzorek 316L po expozici v CO_2 1380× zvětšený (A), po expozici v Ar 1000× zvětšený (B)

Pro tento vzorek je vyhotovené i chemické složení v řezu metodou EDS u expozice v CO_2. Je zde uveden příklad lokální koroze, kde v materiálu se nachází oxid chromu, který je částečně i na povrchu a nad ním narůstá vrstva oxidu železa (viz Obr. 3).



Obr. 3: Řez materiálem 316L po expozici v CO_2 a jeho prvková mapa O, Fe, Cr a C

Závěry a diskuse

V rámci této práce byly provedeny oba plánované vysokoteplotní experimenty v prostředí oxidu uhličitého a argonu. Dále byly provedeny některé analýzy povrchů exponovaných vzorků. Dalším postupem práce bude vyhodnocení metodou EDS u expozice v argonu, vyhodnocení metodou XPS pro obě expozice a následné zhodnocení vhodnosti a životnosti materiálů v oblasti CCS technologií.

Literatura

1. Wang, M.; Lawal, A.; Stephenson, P.; Sidders, J.; Ramshaw, C., Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. *Chem. Eng. Res. Des.* **2011,** *89* (9), 1609-1624.
2. Sonke, J.; Bos, W. M.; Paterson, S. J., Materials challenges with CO₂ transport and injection for carbon capture and storage. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2022,** *114*, 11.

KINETIKA KOROZE SLITINY 800H V SUPERKRITICKÉ VODĚ

Eva Bažantová, Ing. Mariana Arnoult Růžičková, Ph.D.
Ústav energetiky, e-mail: eva.bazantova@vscht.cz

Klíčová slova: koroze; elektrochemická impedanční spektroskopie; impedance; oxidická vrstva; gravimetrie; Tafelovy sklony; polarizační odpor; korozní proudová hustota; Faradayův zákon

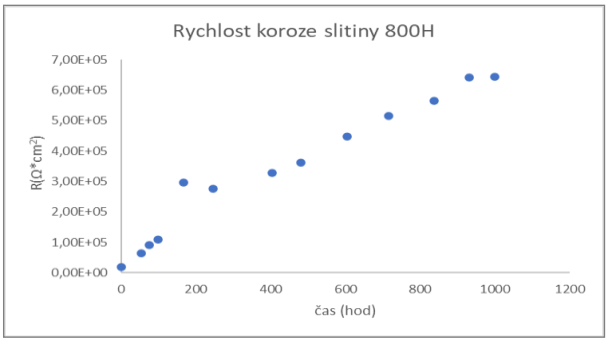
Úvod

V jaderné energetice probíhá soustavný vývoj z důvodu především zvyšování tepelné účinnosti. V současné době má studium kinetiky koroze vysoce legovaných austenitických ocelí a niklových slitin za podmínek superkritické vody velký význam, neboť do budoucna se plánuje využití reaktorů IV. generace chlazených superkritickou vodou. Ocel a niklové slitiny se využívají jako hlavní konstrukční materiál především pro pokrytí paliva. Superkritická voda však interaguje s materiály jinak, než je tomu u běžných tlakovodních reaktorů, proto je potřeba korozní chování za těchto podmínek sledovat. Studovaný vzorek slitiny 800H byl testován za teploty 380 °C, tlaku 25 MPa a 150 ppb O_2 po dobu 1000 hodin.

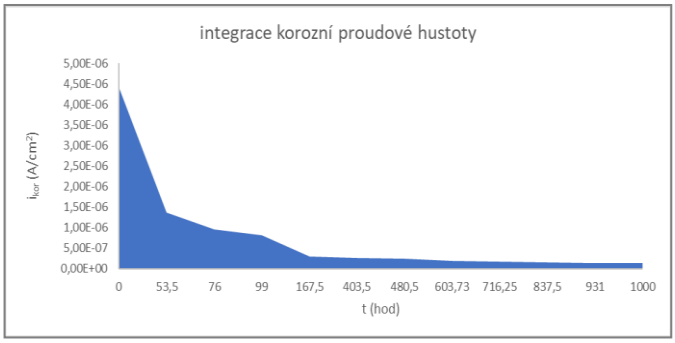
Použité metody

Gravimetrie spočívá ve zvážení vzorku před a po expozici v korozním prostředí. Tato metoda je ovšem dost nepřesná vzhledem k tomu, že část zkorodovaného vzorku se může exfoliovat, popřípadě může dojít k vysrážení nečistot nebo korozních produktů z jiných míst experimentálního zařízení na povrchu vzorku. Elektrochemická impedanční spektroskopie slouží k získání odezvy probíhající korozní reakce. Výstupem tohoto měření je polarizační odpor R_p, který je nepřímo úměrný korozní rychlosti [1]. Dále se proloží přímkou lineární část polarizační křivky a z obrácených hodnot směrnice přímky se vypočítají Tafelovy sklony (β_k a β_a), pomocí kterých se vypočítá okamžitá korozní proudová hustota [2]. Hodnoty proudu se zanesou do grafu v závislosti na čase a plocha pod křivkou se integruje. Tato plocha odpovídá velikosti prošlého náboje, ze kterého lze pomocí Faradayova zákona spočítat hmotnostní příbytek. Získaná hmotnost je poté porovnána s hmotnostmi získanými při gravimetrii. Nakonec byl ještě povrch vzorku zkoumán elektronovým mikroskopem.

Výsledky



Obr. 1: Rychlost koroze vyjádřená závislostí polarizačního odporu



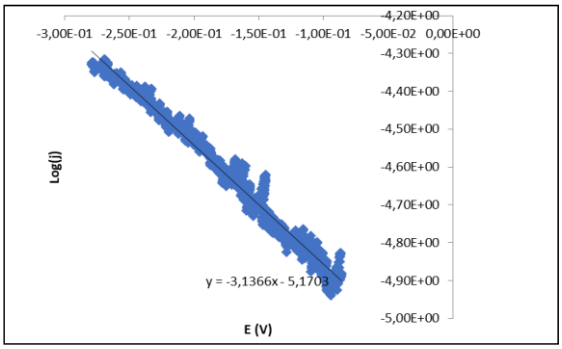
Obr. 2: Integrace okamžité korozní proudové hustoty – plocha pod křivkou odpovídá prošlému náboji

Výpočet hmotnostního přírůstku:

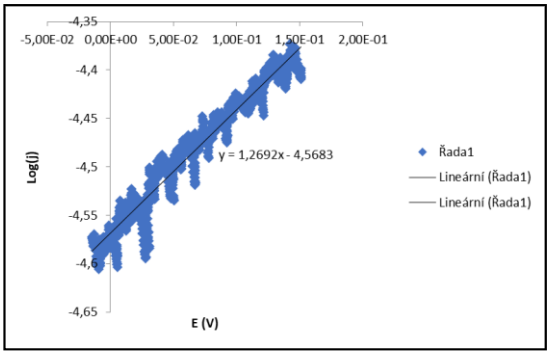
$$\Delta m = \frac{M_{Fe_3O_4}}{zFn} * \int_0^{1000} i_{kor} = \frac{231{,}54}{2{,}67 * 96500 * 3} * 1{,}51403 = 0,\ 0004536\text{g/cm2}$$

Závěry a diskuse

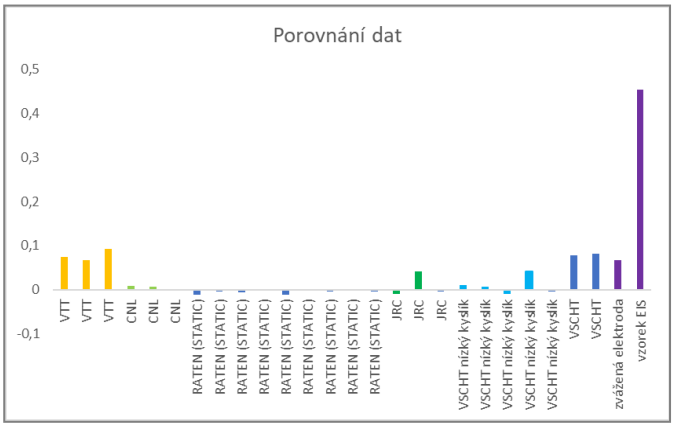
Ze získaných odporů byla v závislosti na času sledována rychlost koroze. Na počátku byl nárůst odporu vysoký z důvodu vznikající oxidické vrstvy korozních produktů. Po čase měla již oxidická vrstva určitou šířku a přístup k povrchu vzorku pro korozní činitele byl omezen, tudíž se nárůst odporu zpomalil. Dalším zpracováním dat byl získán hmotnostní přírůstek vzorku, který činil 0,0004536 g/cm^2.
Tato hmotnost byla porovnána s hmotnostmi získanými při gravimetrii. Gravimetrická data se od výsledku výrazněji lišila. Nižší hodnoty hmotností byly pravděpodobně způsobeny exfoliací oxidické vrstvy. Dále byl povrch vzorku zkoumán pod elektronovým mikroskopem. Ze snímků je patrné, že se na povrchu nachází větší množství nečistot. Ty se na povrchu vysrážely přímo z vody nebo se může jednat o korozní produkty z různých částí autoklávu. Krystaly na snímku povrchu připomínají svým tvarem spinelovou strukturu, která je typická pro směsné oxidy Cr, Ni, Al. Tyto krystaly tudíž pravděpodobně jsou korozními produkty z jiných částí autoklávu.



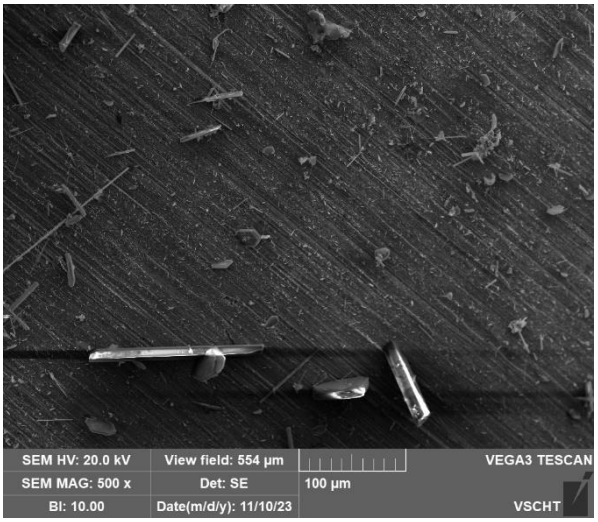
Obr. 3: Katodická polarizační křivka



Obr. 4: Anodická polarizační křivka



Obr. 6: Porovnání změny hmotnosti vzorku z EIS s gravimetrickými daty



Obr. 7: Snímek povrchu vzorku z elektronového mikroskopu

Literatura

1. Basics of Electrochemical Impedance Spectroskopy [online]. 2010 [cit. 2023-11-13]. Dostupné z: https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/
2. J. Macák, R. Novotný, P. Sajdl, V. Bystrianský, L. Tůma, M. Novák, In-situ electrochemical impedance measurements of corroding stainless steel in high subcritical and supercritical water, Corrosion Science, Volume 150, 2019, Pages 9-16, ISSN 0010-938X

ANALÝZA KOROZNÍCH VRSTEV ZrO_2 RAMANOVOU SPEKTROMETRIÍ

Bc. Kryštof Frank, doc. Ing. Jan Macák, CSc.
Ústav energetiky, e-mail: frankk@vscht.cz

Klíčová slova: slitiny zirkonia; monoklinický a tetragonální ZrO_2; Ramanova spektrometrie

Úvod

Jedno z hlavních využití zirkoniových slitin je v současné době pokrytí jaderného paliva v reaktorech jaderných elektráren. Slitiny s různými legujícími prvky (cín, niob atd.) se v tomto odvětví využívají mimo jiné díky jejich vysoké korozní odolnosti – v podmínkách jaderného reaktoru se pokrývají ochrannou vrstvou oxidu zirkoničitého [1]. I přes jejich vysokou korozní odolnost však ke korozi dochází, což má vliv na životnost slitin. Ve stávajících provozech jaderných elektráren je tendence zvyšovat stupeň vyhoření paliva a koroze povlakových elementů může být limitujícím faktorem.
Navzdory poměrně dlouhému výzkumu nebyl mechanismus koroze zirkoniových slitin dodnes spolehlivě vysvětlen. Obecně se koroze řídí parabolickým, resp. sub-parabolickým zákonem [2]. V podmínkách jaderného reaktoru se vyskytují dvě krystalické modifikace ZrO_2 – monoklinická a tetragonální fáze. Růst korozní vrstvy je doprovázen periodickými přeměnami t-fáze na m-fázi [3]. Při těchto tranzientních bodech se díky rozdílnému objemu obou fází uvolňuje tlak a dochází zde k zeslabení ochranných vlastností oxidové vrstvy, v krajním případě až ke vzniku trhlin.
Stabilita t-fáze při korozi je důležitá součást pochopení celého mechanismu koroze. Obecně se má za to, že t-fáze vzniká v prvních dnech oxidace a existuje v tenké vrstvě pevně spojené s kovem, kde je stabilizována tlakem vzniklým právě díky blízkosti kovové vrstvy [4]. Některé studie naproti tomuto předpokladu předkládají, že tlak na rozhraní kov-oxid je sice důležitý stabilizátor t-fáze, ale je možná i její existence bez pevného spojení s kovem, například díky vakancím nebo velikosti zrn t-fáze [5].
Při studiu korozních vrstev se jako jednou z metod používá Ramanova mikrospektroskopie. Tato nedestruktivní metoda má velkou výhodu v přesném rozlišení m a t-fáze. Limitujícím faktorem je pak obtížné určení hodnoty penetrační hloubky laseru, čímž pádem může klesat analytická informace z měření. Cílem této práce bylo prohloubit studium korozních vrstev ZrO_2. Hlavním výstupem bylo zpřesnit informace o stabilitě t-fáze na rozhraní kov-oxid.

Použité metody

Aby bylo možné studovat stabilitu t-fáze bez vlivu rozhraní kov-oxid, bylo přistoupeno k rozpuštění kovového zirkonia ve směsi $HF:HNO_3:H_2O$ v poměru 1:5:4 [6]. Rozpouštění kovu proběhlo na trubičce v šikmém řezu. Po rozpuštění kovu byly identifikovány dva typy oxidové vrstvy – strana oxidu blíže k rozhraní kov-oxid (tj. vnitřní) a strana oxidu na povrchu (tj. vnější). Na vnějším i vnitřním povrchu bylo provedeno 6 měření. Vizuální rozdíl mezi vnitřní a vnější stranou oxidu ukazuje Obr. 1. V závěru byly výsledky analýzy srovnány s výsledky mapování stejného vzorku před rozpouštěním oxidu. Jako excitační vlnová délka byla použita 532 nm s objektivem 50 (tj. 50× zvětšení). Měření probíhalo s délkou scanu 10 s a s 10 akumulacemi spektra.

Výsledky

Výsledky jsou prezentovány ve dvou formách – číselné a spektrální. Nejprve byly porovnávány vnější a vnitřní povrchy oxidu – porovnávaným parametrem byla „tetragonalita", tj. relativní zastoupení t-fáze ve směsi m-t vypočítaná podle rovnice (1), kde *It (280)* je intenzita pásu t-fáze kolem 280 cm-1 a *It (180)*, resp. *It (190)* jsou intenzity pásů v příslušných vlnočtech m-fáze.

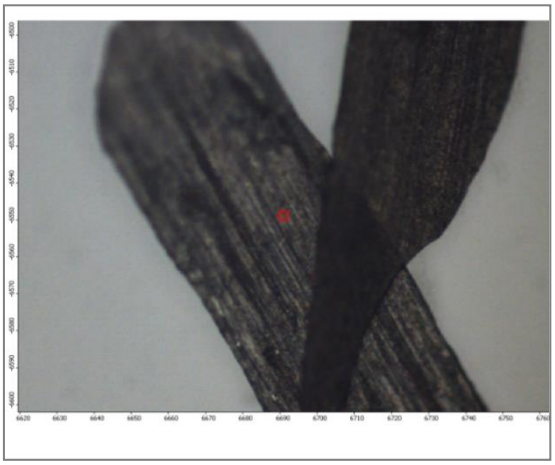
$$c_t = \frac{I_t\,(280)}{I_t\,(280)+I_m\,(180)+I_m\,(190)} \qquad (1)$$

Číselné výsledky ukazuje Tab. 1.

Závěry a diskuse

T-fáze se v oxidu vyskytuje i po rozpuštění kovu. To znamená, že existence t-fáze je možná i bez stabilizujícího prvku, kterým je spojení s kovem. Tento závěr je v souladu s výše uvedenou studií [5].

Na druhou stranu je zřejmě tento stabilizační prvek velmi důležitý, což ukazuje srovnání naměřených hodnot tetragonality s dříve provedeným mapováním vzorku před rozpuštěním oxidu. Ze srovnání s průběhem řezu vyplývá, že hodnoty tetragonality získané z odloupnutých oxidů jsou významně nižší než hodnoty C_t ve vzdálenosti cca 1 mm od začátku řezu. Dalším možným vysvětlením nižší tetragonality měřených vzorků je degradace t-fáze působením rozpouštěcí směsi. Zastoupení t-fáze je rozdílné v závislosti na měřeném místě povrchu. Z výsledků jsou patrné viditelné rozdíly u vnitřního a vnějšího povrchu. To může souviset s faktem, že intenzita Ramanova rozptylu klesá s hloubkou, do níž musí excitační záření pronikat. Z toho vyplývá, že navzdory prosvícení celé oxidové vrstvy bude intenzita pásu t-fáze měřené z vnějšího povrchu nižší než z povrchu vnitřního. Tato skutečnost může komplikovat přesnost stanovení zastoupení jednotlivých fází u vzorků s tlustými oxidovými vrstvami.



Obr. 1: Vizuální rozdíl mezi oxidem z vnější (vlevo) a vnitřní (vpravo) strany oxidu

Tabulka 1: Číselné výsledky analýzy vrstev

Vnitřní oxid	C_t	C_t*100
50×_m12	0,1082	10,82
50×_m13	0,0465	4,65
50×_m14	0,0510	5,10
50×_m15	0,0338	3,38
50×_m16	0,0437	4,37
50×_m17	0,0147	1,47
Vnější oxid	-	-
50×_m1	0,001	1,00
50×_m2	0	0,00
50×_m3	0,0011	0,11
50×_m4	0,0279	2,79
50×_m5	0,0182	1,82
50×_m6	0	0,00

Literatura

1. SLOBODYAN, M. S. Arc welding of zirconium and its alloys: A review. *Progress in Nuclear Energy*, 2021, sv. 133. ISSN 01491970.
2. COUPET, A., MOTTA, A. T., ANTOINE, A. The coupled current charge compensation model for zirconium alloy fuel cladding oxidation: I. Parabolic oxidation of zirconium alloys. Corros. Sci., 2015, vol. 100, p. 73–84.
3. GODLEWSKI, J. et al. Raman Spectroscopy Study of the Tetragonal-to-Monoclinic Transition in Zirconium Oxide Scales and Determination of Overall Oxygen Diffusion by Nuclear Microanalysis of O18. In Proceedings of the Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, Philadelphia, 1991, EUCKEN, C. a GARDE, A.M. Eds. American Society for Testing and Materials, 416-436.
4. PAULUCCI, L. H. et al. Investigation of zirconium oxide growth in nuclear fuel element claddings by micro-Raman, ellipsometry, and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Vibrational Spectroscopy, 2020, sv. 111. ISSN 09242031.
5. JINGJING, L., et al. Research on the existence and stability of interfacial tetragonal zirconia formed on zirconium alloys. *J. Nucl. Mater.*, 2020, vol. 528
6. ADÁMEK, J. *MORFOLOGIE LOMŮ KOROZNÍCH VRSTEV NA TRUBKÁCH ZE SLITINY Zry - 4W PO EXPOZICÍCH VE VODĚ VVER TEPLOTY 360°C: Výzkumná zpráva*. Praha: České vysoké učení technické, 16.11. 2022. 18 p.

SORPCE FOSFOREČNANŮ Z VODNÝCH ROZTOKŮ POMOCÍ AKTIVOVANÉ ALUMINY KA 402

Adéla Plachá, Ing. Eva Mištová, Ph.D.
Ústav energetiky, e-mail: plachad@vscht.cz

Klíčová slova: sorpce; alumina; fosforečnany; kolonové dynamické uspořádání

Úvod

Přirozený tok fosforu na Zemi probíhá v rámci interakcí mezi půdou, biotou, vodou a atmosférou. Antropogenní příspěvky však tento přirozený tok značně narušují, umělým zdrojem fosforu jsou nejčastěji hnojiva, biocidy, inhibitory koroze, zpomalovače hoření a detergenty. Užíváním těchto látek se zvyšuje koncentrace fosforu zejména v povrchových vodách nad mez únosnou pro zdraví ekosystémů. Hlavním projevem nadbytku fosforu v povrchových vodách je jev zvaný eutrofizace. V důsledku vysoké primární produkce fosforu dochází k vysoké sekundární produkci biomasy sinic a řas. Při odumírání velkého objemu biomasy se zároveň spotřebovává přílišné množství kyslíku a v eutrofizovaných oblastech dochází až ke vzniku anoxických zón, což bývá pro ekosystémy fatální [1].
Zároveň nároky na těžbu fosforu celosvětově rostou, množství těžitelných fosfátových ložisek však naopak klesá, proto je nutné hledat nové efektivní cesty k zisku a těžbě fosforu [2]. Velkým dosud ne příliš využívaným zdrojem jsou odpadní vody. Současně se pracuje na vývoji techniky využívající produkty čistírenských procesů, zdrojem fosforu může být kal z biologického zpracování, samotná odpadní voda, kdy se fosfor chemický převádí do sraženiny, nebo popílky ze spalovacích procesů.
Metoda sorpce pro záchyt a následnou těžbu fosforečnanů je v začátcích, pro funkci sorbentu je momentálně testováno mnoho materiálů, mohou to být právě hydratované oxidy, sorbenty na bázi křemičitanů, nebo přírodní vápencové rudy [3].
Předmětem této práce je sorbent na bázi aktivované aluminy s obchodním názvem KA 402, jde o γ aluminu v granulované formě.

Použité metody

Pro všechny provedené experimenty byla použita aktivovaná alumina KA 402 v granulované formě.
Kolonové dynamické pokusy: 10 ml sorbetu; regenerace – 12 V/V_0 NaOH (c = 0,5 mol/l) a s = 3 V/V_0h; kondicionace – 5 V/V_0h HCl (c = 0,1 mol/l) nebo 20 V/V_0h roztoku demineralizované vody nasycené CO_2; a s = 5 V/V_0h; sorpce – vstupní roztok 20 mg/l fosforečnanů; s = 6 V/V_0h; limitní koncentrace pro ukončení sorpce je 0,5 mg/l.
Vsádkové rovnovážné experimenty: 250 ml vstupního roztoku o koncentraci fosforečnanů 200 mg/l a o pH 5, 6, 7 a 8; 1 g upraveného sorbentu. Doba kontaktu 1 – 96 hodin.

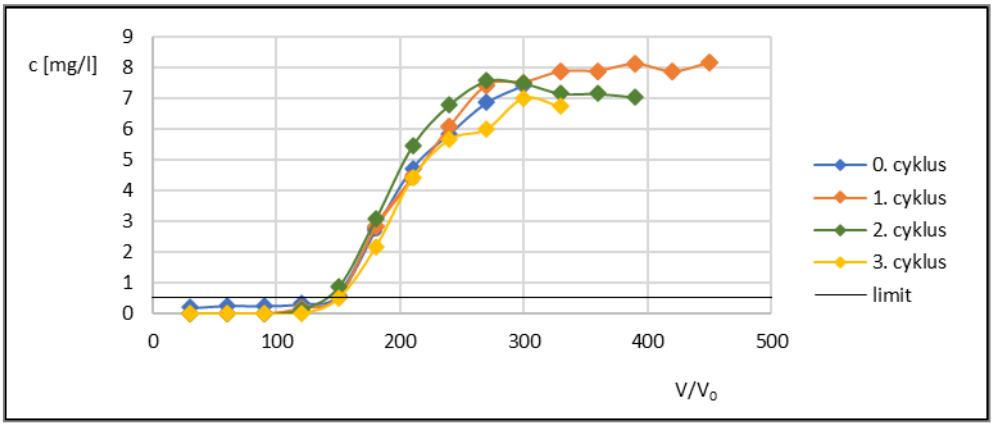
Výsledky

1. Zjištění vlivu pH na sorpci fosforečnanů

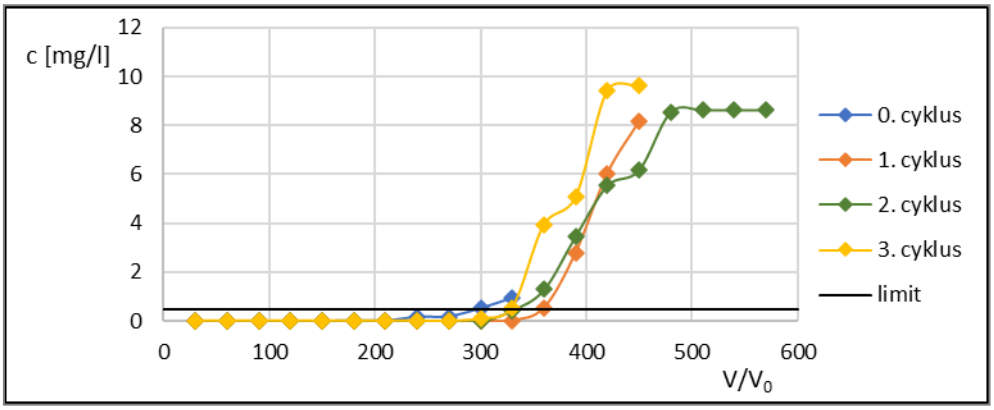
Vsádkovými experimenty byla stanovena závislost sorbovaného množství fosforečnanů na gram sorbentu na době kontaktu sorbentu s roztokem pro 4 hodnoty pH vstupního roztoku. Přibližně po dvou dnech třepání byla ustanovena rovnováha a množství sorbovaných fosforečnanů zůstalo konstantní. Největší množství sorbovaného fosforečnanu bylo jednoznačně zaznamenáno při pH vstupního roztoku 5.

2. Dynamické kolonové experimenty

Výsledkem kolonových experimentů je závislost koncentrace fosforečnanů na výstupu z kolony na počtu proteklých kolonových objemů. Pro každou ze dvou kolon byl vykreslen vlastní graf, na jejich základě můžeme usoudit, že účinnost kolony se sorbentem upraveným kondicionačním roztokem HCl je přibližně dvojnásobně vyšší, cyklus na této koloně je tedy dvojnásobně delší (Obr. 1 a 2).
Pro kolonu se sorbentem upraveným kondicionační HCl bylo pozorováno i narůstající pH v průběhu sorpce společně se zvyšující se koncentrací fosforečnanů na výstupu. U kolony se sorbentem upraveným druhým způsobem tento jev pozorován nebyl, pH v průběhu celého cyklu zůstává konstantně na hodnotě okolo 6,8.



Obr. 1: Sorpční cykly na koloně upravené kondicionačním roztokem nasyceným CO_2



Obr. 2: Sorpční cykly na koloně upravené kondicionačním roztokem HCl

Závěry a diskuse

Vsádkové rovnovážné experimenty ukázaly pozitivní vliv nižšího pH vstupního roztoku na sorpci, množství zachycených iontů fosforečnanů ze vstupního roztoku o pH = 5 může být až dvojnásobný oproti roztoku o vstupním pH = 8.

Z výsledků dynamických kolonových experimentů vychází kondicionace kyselinou chlorovodíkovou jako výhodnější, kdy užitková kapacita je až dvakrát vyšší než při kondicionaci roztokem nasyceným CO_2, zároveň je kondicionace HCl méně náročná na čas. Prozatím (tj. po čtvrté regeneraci) na koloně také nepozorujeme úbytek objemu sorbentu, což může indikovat minimální rozpouštění aluminy v kyselém i bazickém prostředí.

Na koloně upravované kondicionačním roztokem kyseliny chlorovodíkové je možné jako indikaci zvyšující se koncentrace fosforečnanů na výstupu z kolony použít měření pH výstupního roztoku. Hodnota pH začíná stoupat právě se zvyšujícím se obsahem fosforečnanů a značí tak konec sorpčního cyklu.

Literatura

1. Akinnawo, S. O.: Eutrophication: Causes, consequences, physical, chemical and biological techniques for mitigation strategies. *Environmental Challenges* 12, 100733, 2023.
2. Mištová E., Štefanov M., Nguyenová Q. T., Parschová H., Jelínek L.: Predikce možnosti opakovaného použití aluminy pro odstraňování fosforečnanů z roztoků v dynamickém kolonovém uspořádání, *Waste Forum* 1, 24-35, 2021.
3. Kotzurová I, Holba M., Pospíšková K., Kolařík J., Filip J.: Porovnání technologií odstraňování a recyklace fosforu na komunálních čistírnách v České republice. *Vodní hospodářství* 71(10),1-6, 2021.

STUDIUM KOROZNÍHO CHOVÁNÍ FE-CR-NI SLITIN V SUPERKRITICKÉ VODĚ POMOCÍ IN-SITU ELEKTROCHEMICKÝCH TECHNIK

Viachaslau Radzeuski, doc. Ing. Jan Macák, CSc.
Ústav energetiky, e-mail: radzeusv@vscht.cz

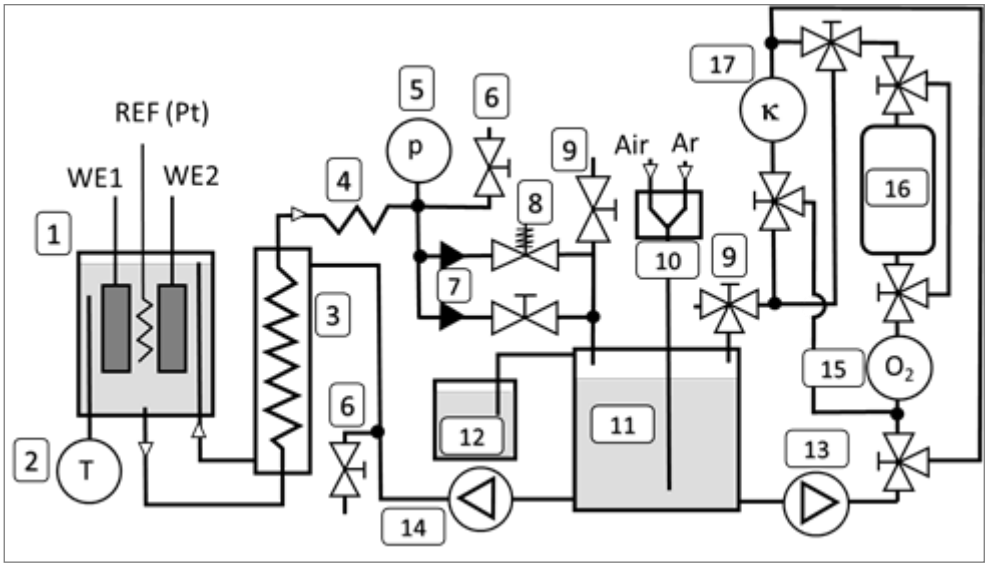
Klíčová slova: EIS; SCW; niklové slitiny; korozivzdorné oceli; elektrochemie; korozní rychlost

Úvod

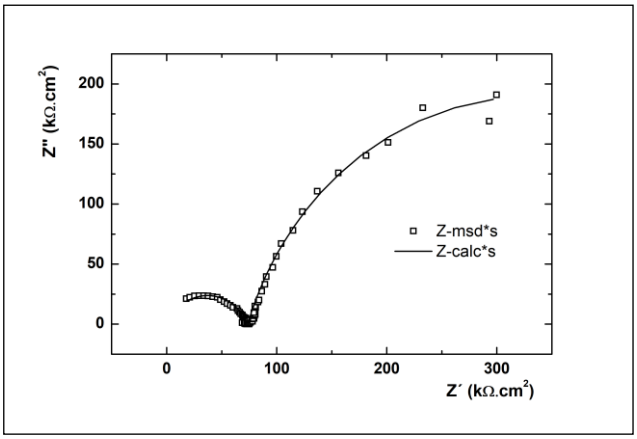
V jednom ze šesti navržených typů jaderných reaktorů IV. generace (SCWR) je předpokládáno použití superkritické vody jako chladícího média. Kvůli specifickým vlastnostem vody v superkritickém stavu (t >373 °C, p >22 MPa) je důležité najít materiály pokrytí jaderného paliva, které budou mít v daném prostředí dobré korozní a mechanické vlastnosti s nízkým záchytem neutronů. Byly provedeny in-situ korozní testy na slitinách 310S a 800H pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS), což je metoda, která umožňuje stanovit korozní vlastnosti daných materiálů. Tato práce byla financována z programu EU Horizont 2020 EURATOM (H2020-NFRP-2019/2020) na základě grantové dohody č. 945234 (ECC-SMART).

Použité metody

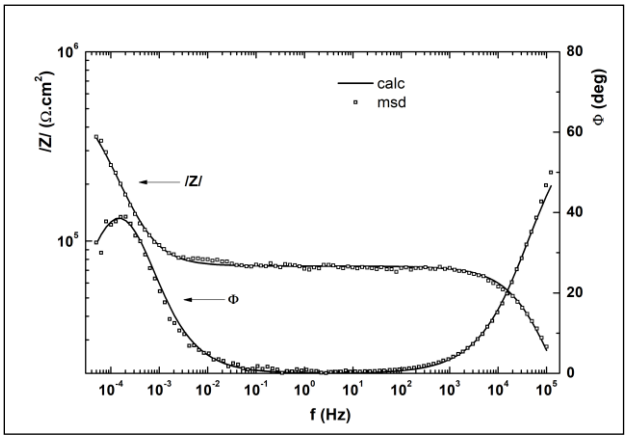
Vzorky slitin 810H a 310S byly vystaveny účinku vody v superkritickém stavu (t = 500 °C, p = 25 MPa) po dobu více než 1000 hodin. Během celého experimentu byly vzorky analyzovány pomocí EIS. Princip metody je založen na měření odezvy zkoumaného materiálu na proudový signál (galvanostatický režim) nebo signál potenciálový (potenciostatický režim) v širokém rozsahu frekvencí. Ve výsledku byla získána data, která lze interpretovat ve formě Nyquistova diagramu (viz Obr. 2), který vynáší imaginární složku impedance proti reálné složce v komplexní rovině, anebo Bodeho diagramu (viz Obr. 3), který udává graf závislostí absolutní hodnoty impedance (osa Y1) a fázového posunu (osa Y2) na frekvenci. Získaná data byla vyhodnocena aproximací vhodným ekvivalentním obvodem. Jako hlavní korozní parametr byl získán polarizační odpor, který je součástí nízkofrekvenční časové konstanty. Z polarizačního odporu byl stanoven korozní proud. Po vyhodnocení naměřených dat byla provedena integrace korozního proudu a spočítán hmotnostní přírůstek, který umožnuje rozhodnout, která ze slitin je lepší z hlediska korozního chování v superkritické vodě [1, 2].



Obr. 1: Schéma aparatury; 1 – autoklávový a elektrodový systém, 2 – termočlánek, 3 – předehřívač, 4 – chladič, 5 – manometr, 6 – servisní ventily, 7 – filtry, 8 – pojistný/regulační ventil, 9 – vzorkovací ventil, 10 – směšovací komora, 11 – akumulační nádrž, 12 – vodní uzávěr, 13 – nízkotlaké čerpadlo, 14 – vysokotlaké čerpadlo, 15 – oxymetr, 16 – iontoměnič, 17 – konduktometr

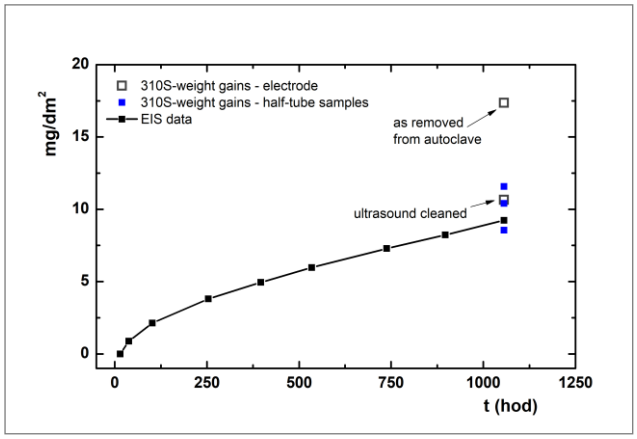


Obr. 2: Nyquistův diagram slitiny 310S

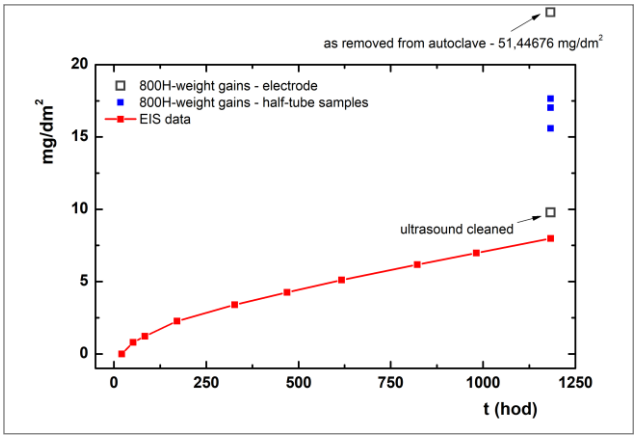


Obr. 3: Bodeův diagram slitiny 310S

Výsledky



Obr. 4: Hmotnostní přírůstky elektrody a vzorků slitiny 310S



Obr. 5: Hmotnostní přírůstky elektrody a vzorků slitiny 800H

Na Obr. 4 a Obr. 5 jsou uvedeny křivky závislosti hmotnostních přírůstků na čase, získané integrací elektrochemických dat a současně hmotnostní přírůstky získané vážením elektrod (tyčovina) i oxidačních vzorků (trubičky). Je patrný značný efekt depozice z prostředí, neboť vzorky elektrod vykazovaly po očištění v ultrazvuku výrazně nižší hodnoty přírůstku hmotnosti. Shoda elektrochemických dat a dat z vážení vzorků je velmi dobrá a potvrzuje, že měření EIS poskytuje důvěryhodná korozní data.

Závěry a diskuse

Byla ověřena vhodnost elektrochemické impedanční spektroskopie jako metody pro stanovení korozního chování materiálů v prostředí superkritické vody.
Data získaná z impedančních měření byla porovnána s hmotnostními přírůstky, stanovenými vážením. Výsledky ukazují dobrou relativní shodu mezi elektrochemickými měřeními a daty získanými vážením.
Po provedení experimentu a vyhodnocení získaných dat bylo zjištěno, že slitina 800H vykazuje mírně lepší korozní chování v superkritické vodě při teplotě 500 °C.

Literatura

1. Roztočil, P., *Studium koroze materiálů za podmínek superkritické vody pro koncept jaderného reaktoru IV. generace SCWR*, in *Ustav energetiky* 2022, VŠCHT: Praha.
2. Macák, J., et al., *In-situ electrochemical impedance measurements of corroding stainless steel in high subcritical and supercritical water.* Corrosion Science, 2019. 150: p. 9-16.

STUDIUM KOROZNÍHO CHOVÁNÍ SLITINY 310S-AFA V SUPERKRITICKÉ VODĚ

Bc. Petr Čech, Ing. Mariana Arnoult Růžičková, Ph.D.
Ústav energetiky, e-mail: ceche@vscht.cz

Klíčová slova: koroze; jaderná energetika; superkritická voda; AFA; elektrochemie

Úvod

Korozivzdorné oceli jsou uvažovány pro aplikaci v konstrukčních materiálech jaderného reaktoru chlazeného superkritickou vodou (SCWR). V současnosti probíhá snaha najít vhodnou kombinaci korozní odolnosti, mechanické a termické odolnosti, nízkého účinného průřezu a přijatelné ceny materiálu. Slitina 310S-AFA (složení viz Tab. 1) je korozivzdorná ocel s vyšším obsahem hliníku. Ten umožňuje vznik ochranné vrstvy oxidu hlinitého, který je na rozdíl od oxidu chromitého dále neoxidovatelný, a proto stálejší v extrémních podmínkách. Slitina obsahuje relativně vysoký obsah uhlíku, který ovšem kompenzuje legování niobem, který se na uhlík váže přednostně před chromem, a tak nedochází ke křehnutí vlivem vzniku karbidu chromu [1, 2, 3].

Tabulka 1: Prvkové složení slitiny 310S-AFA

Prvek	Ni	Cr	Al	Mo	Nb	V	Si	W	O	C	Fe
hm.%	24,8	20,0	2,0	0,6	0,5	0,4	0,4	1,4	0,2	1,2	bal.

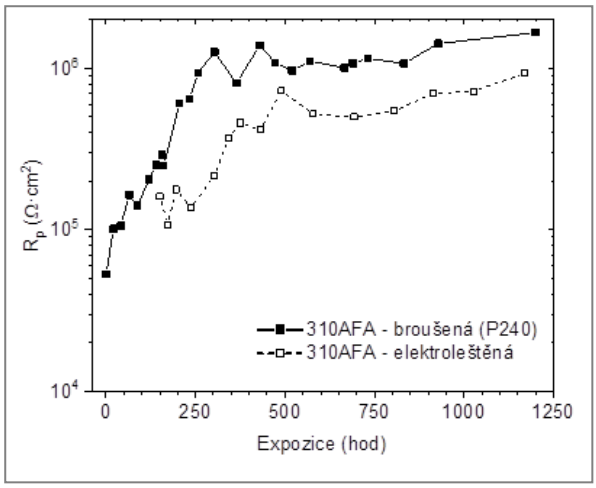
Práce vznikla sloučením dvou experimentů, které proběhly na dvou elektrodách ze zkoumané slitiny 310S-AFA. První elektroda (FRE02) byla zbroušena brusným papírem o hrubosti 240 (240 zrn·cm^{-2}) a druhá elektroda (FRE08) byla elektrolyticky leštěná (elektroleštěná) v roztoku H_3PO_4 a glycerolu (v poměru 222:278 objemově). Obě byly následně exponovány v superkritické vodě po dobu 1000 hodin (FRE02) a 1850 hodin (FRE08). Na elektrodě FRE08 navíc proběhl experiment stanovení závislosti polarizačního odporu na tlaku, který není součástí této práce, proto je její expoziční doba vyšší.

Použité metody

Autokláv byl zapojen v superkritické smyčce, která byla při experimentech udržována při tlaku 25 MPa a teplotě 380 °C. Koncentrace kyslíku byla regulována stripováním argonem na hodnotu 150 ppb. Měrná vodivost vody byla regulována na ionexovém směsném loži a udržována pod hodnotou 0,5 μS·cm^{-1}. Elektrochemická měření byla prováděna v tříelektrodovém zapojení: pracovní elektroda (WE) - zkoumaná slitina, pomocná elektroda (CE) - kovový plášť autoklávu, referenční elektroda (RE) - platina. Z důvodu vysokého šumu na platinové referenční elektrodě došlo ke změně zapojení na dvouelektrodové: WE - zkoumaná elektroda, CE+RE - plášť autoklávu. Pro studium materiálu po expozici byl použit SEM (Skenovací Elektronový Mikroskop) a metody elektroanalytické. SEM (viz Obr. 2) umožňuje pořízení skenů, a tedy náhled na skutečný povrch zkoumaného kovu. Zástupcem přímých elektroanalytických metod byla elektrochemická impedanční spektroskopie, která poskytuje informace o dějích probíhajících na rozhraní elektrody a elektrolytu. Skrze EIS byly určeny hodnoty nízkofrekvenčního polarizačního odporu, který slouží jako nepřímý ukazatel trendu korozní rychlosti. Při měření polarizační křivky vznikly komplikace v důsledku kontaktu platinové referenční elektrody s kovovým tělem autoklávu. Pro určení korozního proudu a následně korozní rychlosti byla použita polarizační křivka z měření korozivzdorné oceli 310S při 380 °C s předpokladem, že polarizace obou slitin probíhá shodně.

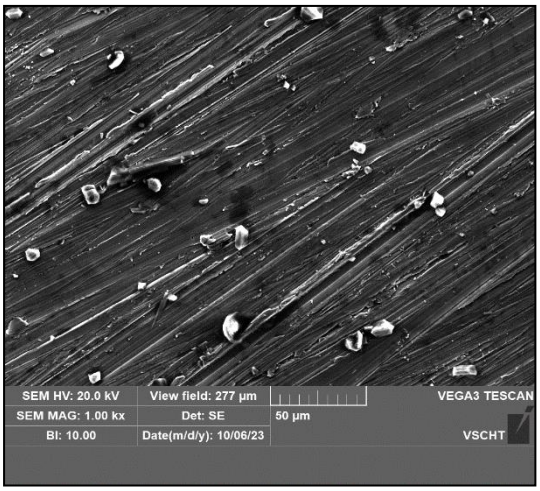
Výsledky

U broušené (FRE02) i u elektroleštěné (FRE08) elektrody pozorujeme parabolickou závislost polarizačního odporu na čase expozice (viz Obr. 1). Z obrázku je taktéž patrné, že broušená elektroda dosahuje vyšších hodnot odporu než elektroda elektroleštěná, a to přesto, že byla elektroda broušena hrubým brusným papírem. To je dáno podobností prostředí superkritické vody a vodní páry. Zatímco v kapalině má hrubší povrch větší inklinaci ke korozi, tak v páře je to přesně naopak. Na broušené elektrodě mají totiž oxidotvorné prvky jako chrom a hliník lepší přístup k médiu a rychleji tak vytvoří vrstvu ochranného oxidu.

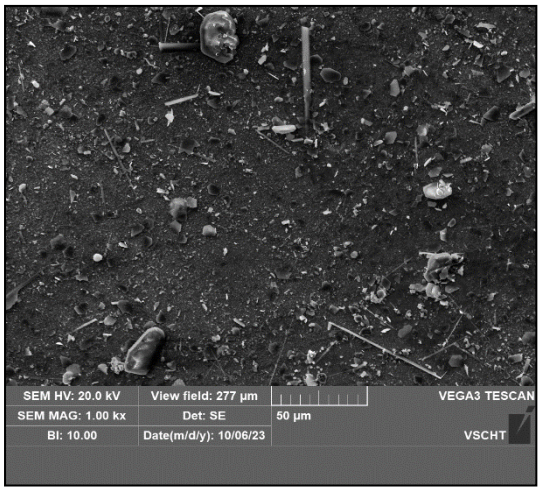


Obr. 1: Závislost polarizačního odporu na čase expozice

A



B



Obr. 2: Snímky ze SEM, přiblížení 1000 MAG; FRE02 (viz A), FRE08 (viz B)

Z Obr. 2 je patrná rozdílná úprava elektrod před expozičními testy. Na broušené elektrodě (viz obr. 2A) jsou rozpoznatelné rýhy po brusném papíře. Leštěná elektroda (viz Obr. 2B) má povrch hladký. Na elektrodě FRE02 díky broušení vznikla vrstva oxidu rychleji než na elektrodě FRE08, ale to mělo za následek menší celkový proteklý proud a oxidická vrstva je proto na broušené elektrodě slabší. Vrstva oxidu na broušené elektrodě měřila 1,011 µm, tomu odpovídá hmotnostní přírůstek ve formě oxidu o hodnotě 1,9 mg. Na leštěné elektrodě nejsou k dispozici data polarizačního odporu ve stejném časovém rozsahu jako na elektrodě broušené, proto je možné pouze konzervativně odhadovat vrstvu silnější než 1,2 µm a hmotnostní přírůstek vyšší než 2,3 mg.

Závěry a diskuse

Kinetika růstu oxidické vrstvy se řídí parabolickým zákonem. Okamžitá korozní rychlost byla vyšší u elektrody, která byla upravena elektrolytickým leštěním povrchu, kde ochranný oxid rostl pomaleji. V prostředí nadkritické vody je tedy za vhodnější považován povrch s vyšší drsností. Anodická polarizace vykazovala limitní proudovou hustotu, která napovídá difuznímu řízení anodické reakce. V tomto případě jde o difuzi O^{2-} iontů přes vrstvu oxidu na povrchu elektrody. Byla ověřena možnost získání spolehlivých výsledků za pomoci dvouelektrodového zapojení při měření EIS v nadkritické vodě.

Literatura

1. Z. Ma *et al.*, "Corrosion Behavior of Alumina-Forming Austenitic Steel in Supercritical Carbon Dioxide Conditions: Effects of Nb Content and Temperature," *Materials*, vol. 16, no. 11, Jun. 2023, doi: 10.3390/ma16114081.
2. J. Macák, R. Novotný, P. Sajdl, V. Bystrianský, L. Tůma, and M. Novák, "In-situ electrochemical impedance measurements of corroding stainless steel in high subcritical and supercritical water," *Corros Sci*, vol. 150, pp. 9–16, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.corsci.2019.01.017.
3. Gen IV International Forum. https://www.gen-4.org/gif/jcms/c_9360/scwr/ (accessed 2023-11-19)

POROVNÁNÍ OBSAHU SÍRY V PRODUKTECH TERMOCHEMICKÉHO ZPRACOVÁNÍ ČISTÍRENSKÝCH KALŮ

Stella Špirochová, Jaroslav Moško
Ústav energetiky, e-mail: spirochs@vscht.cz

Klíčová slova: čistírenský kal; pyrolýza; biochar; síra; kalorimetrie

Úvod

V České republice je každoročně čistírnami odpadních vod (ČOV) vyprodukováno kolem 200 000 tun sušiny čistírenského kalu [1]. Vzhledem k vysokému obsahu organické hmoty, dusíku a fosforu se nabízí zemědělské využití kalu. Výskyt látek, jako jsou organické polutanty (perzistentní organické polutanty, farmaceutika, produkty osobní péče), patogeny, mikroplasty a těžké kovy, však omezuje přímou aplikaci kalů do zemědělské půdy [2]. Jeden ze způsobů zpracování tohoto odpadu proto představuje pyrolýza, během které dochází jak ke snížení objemu a hmoty odpadu, tak k termickém rozkladu organických polutantů, patogenů a mikroplastů. Materiály studované v této práci pocházely z ČOV v Trutnově disponující pyrolýzní jednotkou na zpracování vzniklých kalů. Teplo získané spálením primárních pyrolýzních produktů je zde využíváno k samotné pyrolýze a následně k předsušení kalu. Předmětem zkoumání byl sušený stabilizovaný čistírenský kal, pyrolyzovaný kal (sludgechar), popel ze spálení kalu a usazeniny z výměníku a filtru. V rámci práce byly stanoveny základní palivo-energetické vlastnosti a dále byla provedena analýza celkové síry ve studovaných materiálech.

Použité metody

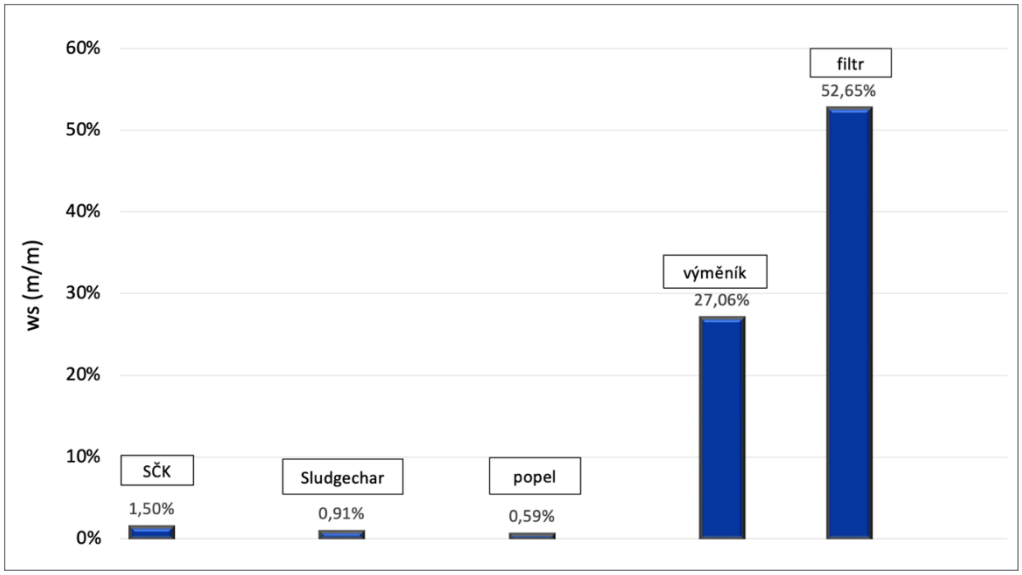
Stanovení palivo-energetických vlastností:
Palivo-energetické vlastnosti byly stanovovány u vzorků stabilizovaného čistírenského kalu (SČK) a pevného pyrolýzního zbytku (sludgechar). Výsledky a metody stanovení jsou shrnuty v Tab. 1.

Stanovení celkové síry:
Stanovení celkové síry bylo provedeno ve všech vzorcích podle normy ČSN EN 15408 Tuhá alternativní paliva – Metody stanovení obsahu síry, chloru, fluoru a bromu. Jednotlivé vzorky kalu byly spáleny v kalorimetrické bombě, ve které byl přítomen absorpční roztok NaOH. Spálením vzorku při tlaku 3 MPa v kyslíkové atmosféře byla síra přítomná v různých formách oxidována a následně absorbována do roztoku ve formě síranů. Po ukončení spalovacího programu byla kalorimetrická bomba vyjmuta, odtlakována a veškerý obsah, tzn. nespálené zbytky z kalíšku a absorpční roztok, byl převeden do kádinky. Všechny součásti bomby včetně víka byly vypláchnuty destilovanou vodou a výplach byl rovněž převeden do kádinky. Roztok v kádince obsahující vzniklé sírany byl odplyněn varem. V tomto roztoku byl stanoven obsah síranů pomocí iontového chromatografu DIONEX ICS 1000 a z obsahu síranů byl zjištěn hmotnostní zlomek síry ve vzorku (viz Obr. 1). Výsledky byly porovnány s elementární analýzou provedenou pomocí přístroje Flash EA 1112 (viz Obr. 2).

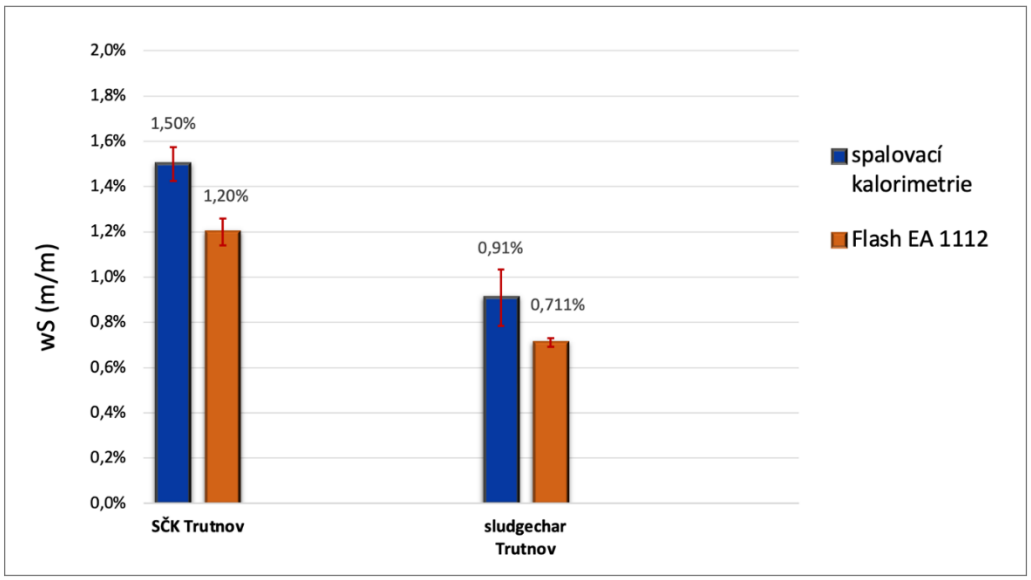
Výsledky

Tabulka 1: Shrnutí palivo-energetických vlastností, ^{d} - v sušině

vlastnost	jednotka	metoda	SČK	Sludgechar
vlhkost, W	hm. %	ČSN EN ISO 21660-3	9,92	2,29
popel, A^d	hm. %	ČSN EN ISO 21656	37,3	70,4
prchavá hořlavina, V^d	hm. %	ČSN EN ISO 22167	54,3	9,97
fixní uhlík, FC^d	hm. %	FC = 100 - A_{550} - %V	8,39	19,6
zdánlivá hořlavina, h^d	hm. %	h = %V + FC	62,7	29,6
spalné teplo HHV^d	MJ/kg	ČSN EN 15408	14,6	9,03
výhřevnost LHV^d	MJ/kg	výpočet z HHV	13,3	8,75



Obr. 1: Obsah síry ve studovaných materiálech získaný pomocí spalovací kalorimetrie



Obr. 2: Porovnání výsledků získaných spalovací kalorimetrii s výsledky získanými přístrojem Flash EA 112

Závěry a diskuse

Výsledky zjištěných palivo-energetických vlastností se významně nelišily od dříve provedených analýz. Hodnota výhřevnosti kalu je srovnatelná s hnědým uhlím. Z prozatím neznámých příčin byl vysoký obsah síry zjištěn ve vzorcích pocházejících z výměníku a z filtru (viz Obr. 1). Relativní rozdíl mezi obsahem celkové síry získaným spalovací kalorimetrií a přístrojem Flash EA 1112 byl konzistentní, cca 20 % (viz Obr. 2). Předmětem dalšího studia bude stanovení různých forem síry v jednotlivých vzorcích a příčina vysoké koncentrace síry v usazeninách z výměníku a filtru.

Literatura

1. ČSÚ. Vodovody, kanalizace a vodní toky - 2022. [online]. [11-17-2023]. Dostupné z: *https://www.czso.cz/csu/czso/vodovody-kanalizace-a-vodni-toky-2022*.
2. Hušek, M.; Moško, J.; Pohořelý, M., Sewage sludge treatment methods and P-recovery possibilities: Current state-of-the-art. *Journal of Environmental Management* 2022**,** *315*, 115090.

DEGRADACE UV FILTRŮ BENZOFENONOVÉHO TYPU VE VODNÉM ROZTOKU ZA POUŽITÍ ŽELEZEM AKTIVOVANÉHO PEROXODISÍRANU

Bc. Nikola Němcová, Ing. Lenka McGachy, Ph.D.
Ústav chemie ochrany prostředí, e-mail: nemcovbn@vscht.cz

Klíčová slova: UV filtr; benzofenony; peroxodisíran; nanoželezo; degradace

Úvod

V současnosti je mikropolutantům, jakožto látkám, které mohou svými vlastnostmi ovlivňovat zdraví lidí i stav životního prostředí, věnována stále větší pozornost. Tyto látky se kumulují v životním prostředí a představují tak vzrůstající riziko zejména kvůli své toxicitě a jejich synergickým efektům [2]. Tato práce se zabývá skupinou mikropolutantů označovanou jako benzofenony. Díky své schopnosti absorbovat UV záření se benzofenony hojně vyskytují v produktech osobní péče, jako ochrana před poškozením kůže, ale i v obalech fotodegradabilních produktů [1]. Tyto látky se v životním prostředí vyskytují v povrchové i podzemní vodě [3] a odstranění pomocí konvenčních metod je kvůli jejich kumulativním účinkům nedostatečné [2].

Informace o jejich degradaci v prostředí pokročilých oxidačních procesů s použitím peroxodisíranu (označovaným jako PDS-AOP) jsou i přes vzrůstající zájem vědců omezené. Cílem práce je rozšířit tyto znalosti systematickým výzkumem rozkladu benzofenonů v přítomnosti nanoželezem aktivovaného peroxodisíranu (nZVI-PDS). Toto chování je nezbytné zkoumat ve vodném prostředí v závislosti na vybraných proměnných parametrech reakčních systémů, jakými jsou teplota, pH, přítomnost iontů jako HCO_3^- a Cl^-. Vybraným zástupcem pro experimenty byl benzofenon 1 (BP1), který má silné hormonálně disruptivní účinky a zároveň je také metabolitem relativně méně škodlivého benzofenonu 3 [4, 5].

Použité metody

Pro charakterizaci komerčního nZVI, NANOFER 25DS (Nanoiron spol. s.r.o.), byla využita skenovací elektronová mikroskopie (SEM) s elektronově disperzní spektrometrií (EDS). Vzorek se analyzoval po nanesení na vodivou destičku a vysušení. Následně byla provedena série vsádkových experimentů zaměřených na studium degradace BP1. V rámci první série byl sledován vliv nZVI na odbourávání BP1. Dále byl studován potenciál nZVI aktivovat PDS a zvyšovat jeho účinnost při odbourávání BP1. Experimenty byly prováděny v 500 ml reaktorech při teplotě 23 °C za stálého míchání (termostat Q-Cell, P-LAB). Do reaktoru bylo přidáno 100 ml roztoku BP1 (10 mg/l) 1 ml PDS (65 g/l) (pro EXP II a III) a 1 ml kyseliny citronové (7,9 g/l) (CA, pro EXP III). Po přidání jednotlivých reaktantů bylo z reaktorů po 20 min odebráno 8 ml vzorku, který byl zfiltrován (CHS Filterpure stříkačkový filtr, velikost pórů 0.22 µm, nylon). Následně bylo odebráno 900 µl vzorku na analýzu BP1 pomocí vysokotlaké kapalinové chromatografie s DAD detektorem (HPLC, 1260 Infinity II, Agilent) a 250 µl na stanovení PDS pomocí kapilární elektroforézy. Dále bylo stanoveno pH. Z reaktorů bylo na začátku, ve 20, 60 a 120 minutách odebráno 20 ml vzorku pro stanovení rozpuštěného Fe^0 a Fe^{2+} pomocí UV/VIS ferrozinové spektrofotometrické metody (Lovibond).

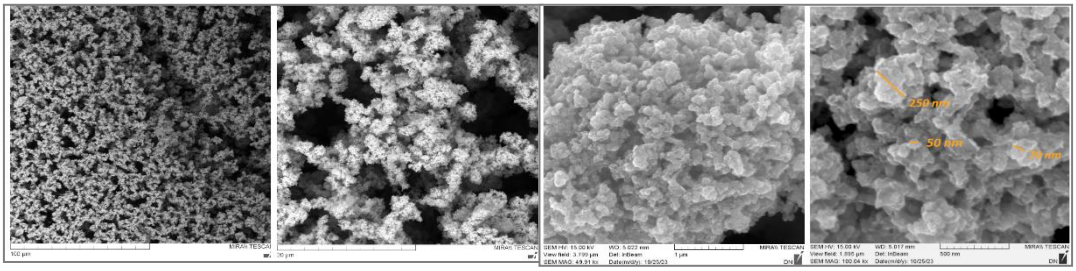
Výsledky

Charakterizace nanočástic železa: SEM ukázala, že suspenze nZVI obsahuje nanočástice železa o průměrné velikosti 50-300 nm (viz Obr. 1), které byly shluknuty do nepravidelných aglomerátů. Světlejší oblasti snímků naznačují probíhající proces oxidace nZVI ($Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$). Složení povrchu stanovené pomocí EDS ukázalo, že nZVI je převážně složeno z Fe a síry, což potvrzuje, že se jedná o sulfidicky modifikované nZVI. Také byl naměřen obsah křemíku a sodíku, který může znamenat stabilizaci vzorku pomocí vodního skla (vodný roztok křemičitanu sodného, Na_2SiO_3) a zároveň pasivaci povrchu nanočástic hydroxidem sodným (NaOH).

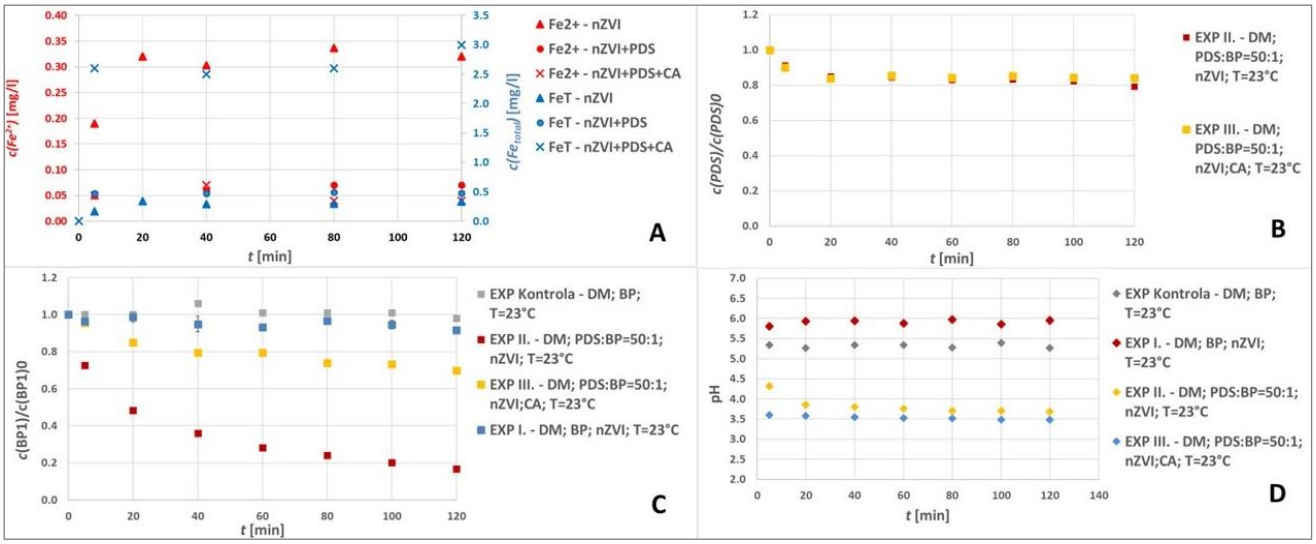
Vliv přídavku CA na aktivaci PDS: V systému s přidanou CA nebyl pozorován významný rozdíl poklesu koncentrace PDS oproti systému bez přidané CA (viz Obr. 2 B). Vliv CA na aktivaci PDS se tedy neprokázal. Z měření koncentrace rozpuštěného (Fe^{2+}) a celkového železa (FeT) vyplývá, že CA nehrála zásadní roli jako chelatační činidlo (Obr. 2 A).

Degradace BP1 pomocí nZVI a PDS: Degradace BP1 pomocí nZVI aktivovaným PDS se potvrdila. V systému s přídavkem CA, byl navzdory očekávání pokles koncentrace BP1 pozvolnější, než oproti

systému bez CA. Tato skutečnost mohla být způsobena velkým molárním přebytkem CA nad nZVI. CA mohla působit jako konkurent s BP o síranové radikály.



Obr. 1: Částice nanoželeza na snímku ze skenovací elektronové mikroskopie



Obr. 2: Koncentrace Fe2+/FeT v systémech I-III (viz A); koncentrace PDS v čase v systémech bez II, III (viz B); vývoj koncentrace BP1 v čase (viz C); měřené pH v systémech I-III (viz D)

Závěry a diskuse

V této práci bylo hlavním cílem získat poznatky o vlivu nZVI na degradaci vybraného BP1 za pomoci PDS. Byla provedena série vsádkových experimentů a bylo zjištěno, že komerční nZVI NANOFER 25DS nemá vliv na degradaci BP1. V systémech nZVI/PDS bylo prokázáno, že nZVI aktivuje PDS a urychluje tak degradaci BP1. Přídavek CA neměl navzdory očekávání vliv na aktivaci PDS pomocí nZVI. Naopak se ukázalo, že CA zpomaluje degradaci BP1. Nicméně, spotřeba PDS byla stejná jak bez, tak v přítomnosti CA. Tyto výsledky naznačují, že v obou systémech docházelo ke stejné produkci síranových radikálů. V systémech s CA však docházelo k jejich vychytávání reakcí s CA, což vedlo k pozorovanému zpomalení degradace BP1.

Literatura

1. Careghini A., Mastorgio A. F., Saponaro S. and Sezenna E. (2015): Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review. Environ Sci Pollut Res Int, 22(8), 5711-5741.
2. Imamovic B., Trebse P., Omeragic E., Becic E., et al. (2022): Stability and Removal of Benzophenone-Type UV Filters from Water Matrices by Advanced Oxidation Processes. Molecules, 27(6), 23.
3. Kotnik K., Kosjek T., Krajnc U. and Heath E. (2014): Trace analysis of benzophenone-derived compounds in surface waters and sediments using solid-phase extraction and microwave-assisted extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry. Anal Bioanal Chem, 406(13), 3179-3190.
4. Kunz P. Y., Galicia H. F. and Fent K. (2006): Comparison of in vitro and in vivo estrogenic activity of UV filters in fish. Toxicol Sci, 90(2), 349-361.
5. Schreurs R., Lanser P., Seinen W. and van der Burg B. (2002): Estrogenic activity of UV filters determined by an in vitro reporter gene assay and an in vivo transgenic zebrafish assay. Arch Toxicol, 76(5-6), 257-261.

STUDIUM INTERAKCÍ PEROXODISÍRANU S HORNINOVÝM PROSTŘEDÍM V RÁMCI ISCO

Richard Kostrakiewicz, Ing. Marek Martinec, Ph.D.
Ústav chemie ochrany prostředí, e-mail: kostrakr@vscht.cz

Klíčová slova: PDS; vsádkové testy; perzistence; kinetika; kovy

Úvod

In-situ chemická oxidace (ISCO) je dnes již konvenčně používaná metoda pro sanační zásahy kontaminovaného zvodnělého horninového prostředí. Peroxodisíran (PDS) je v rámci ISCO nejpoužívanějším oxidačním činidlem. Aktivací PDS v půdě vlivem tepla, přechodnými kovy nebo jejich oxidy se tvoří síranový radikál, který reaguje s přítomnými kontaminanty v zemině. Účinnost ISCO pomocí PDS je obecně závislá na jeho schopnosti setrvat v horninovém prostředí, pH zvodnělého prostředí, obsahu přechodných kovů a teplotě [1]. Jak ukazují dostupné studie, tak pomocí vsádkových testů lze do jisté míry simulovat podmínky v horninovém prostředí a sledovat tak perzistenci PDS v čase [2]. Cílem experimentů bylo porovnat perzistenci PDS ve třech různých matricích – reálné zemině, modelovém vypraném písku a demineralizované vodě (DW). Znalost perzistence v nekontaminovaném prostředí je zásadně důležitá pro projektování sanačních zásahů na kontaminovaných lokalitách. Dle dostupných studií jsou však kolonové testy uváděny jakožto vhodnější pro testy perzistence PDS [1], tyto testy budou součástí budoucího testování a budou se vsádkovými testy komparovány.

Použité metody

Prvkové složení sledovaného prostředí zeminy a mořského písku je důležitý faktor pro perzistenci PDS v daném prostředí. Analýza byla provedena pomocí ICP-OES a pro porovnání pomocí ED-XRF. Vsádkové experimenty probíhaly při teplotě 40 °C při konstantním míchání po dobu v řádu několika dní. Po odběru vzorku probíhalo 200× ředění a analyzovaly se koncentrace PDS a molybdenanů jakožto interního standardu s využitím kapilární zónové elektroforézy. Z výsledných a počátečních koncentrací se za pomocí kinetiky pseudoprvního řádu vyhodnotila kinetika rozkladu PDS.

Výsledky

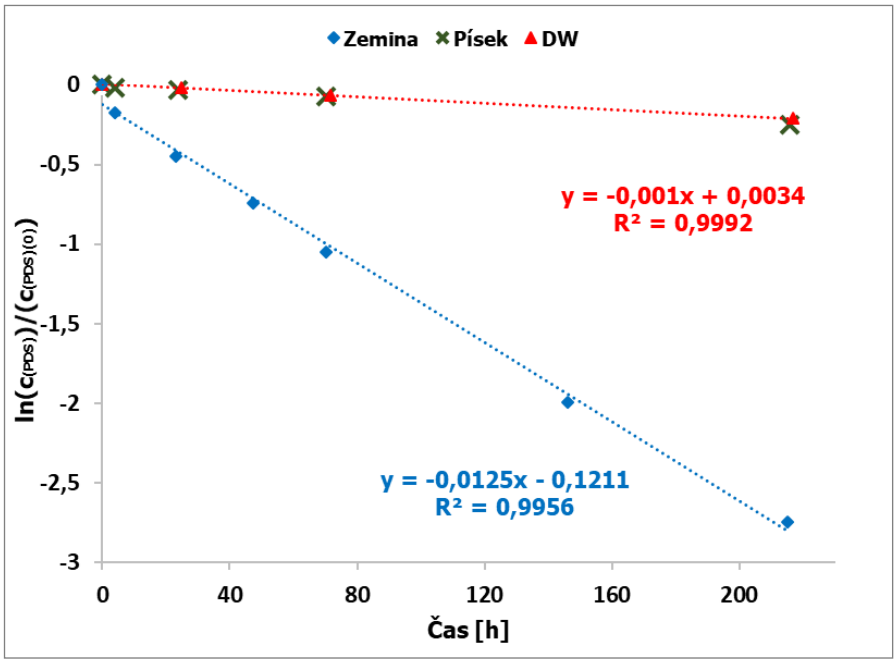
Tabulka 1: Porovnání prvkového složení sledovaných systémů

Koncentrace [mg/l]	Zemina	Písek	DW
Fe	148,7	0,335	0,025
Mn	13,5	0,062	0
Ca	768,1	4,093	0,038
Mg	101,9	1,137	0,025

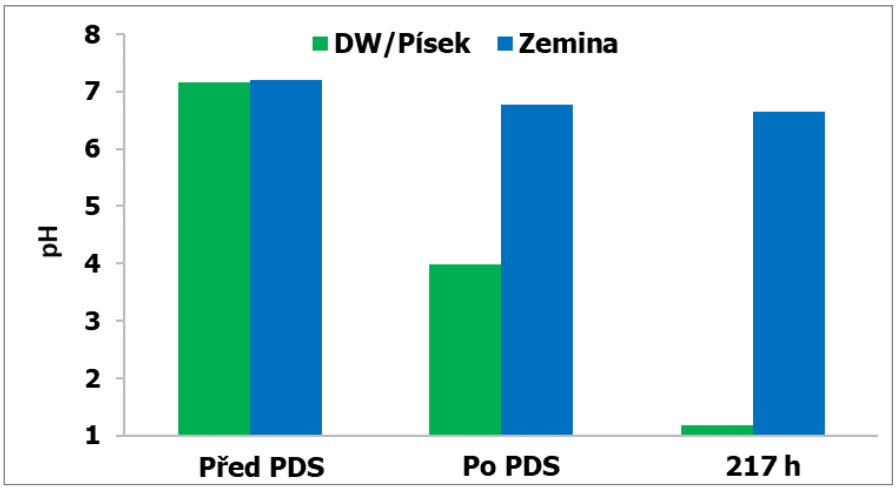
Z porovnání (viz Tab. 1) je vidět, že obecně nejvyšší obsah prvků byl v zemině, která dle očekávání způsobila nejrychlejší kinetiku rozkladu PDS vlivem přítomných kovů. Z dat byla vyhodnocena kinetika rozkladu PDS, viz Obr. 1. Kinetika rozkladu PDS v systému se zeminou podle počátečních předpokladů byla nejrychlejší a na konci testů zbylo 6,4 % PDS z původní koncentrace, což poukazuje právě na přítomnost vysokého obsahu přechodných kovů v zemině, zatímco rozklad PDS v systémech s DW a pískem byl pomalejší, na konci zbývalo ≈80 %.
Počáteční pH systémů před přídavkem PDS bylo ≈7,2. Po přidání PDS se v systémech bez zeminy snížila hodnota pH na hodnotu ≈4,0. Oproti systému se zeminou, kde pH kleslo pouze na ≈6,8. Na konci vsádkových testů bylo pH u systému bez zeminy ≈1 a v systému se zeminou ≈6,6, což poukazuje na velice silnou pufrační kapacitu zeminy.

Závěry a diskuse

Provedené vsádkové testy ukázaly, že perzistence PDS v systému s reálnou zeminou, s relativně vysokým obsahem kovů, byla výrazně nižší než v systémech s modelovým pískem s jejich nízkým obsahem a kontrolním systémem s demineralizovanou vodou. Vsádkové testy ale pouze omezeně simulují podmínky skutečného horninové prostředí, tedy data musí být brána pouze jako orientační. Komplexnější studium interakcí PDS s horninovým prostředím bude v rámci nadcházejících výzkumů prostřednictvím kolonových testů.



Obr. 1: Závislost logaritmu koncetrace/poč. koncetrace PDS tří systémů na čase



Obr. 2: Graf změny pH vlivem rozpadu PDS v časovém období

Literatura

1. Sra K. S.; Thomson N. R.; Barker J. F. (2010): Persistence of Persulfate in Uncontaminated Aquifer Materials. *Environ. Sci. Technol.* Oregon, USA.
2. Johnson R. L.; Tratnyek P. G.; O'Brien Johnson R. (2008): Persulfate Persistence under Thermal Activation Conditions. *Environ. Sci. Technol.* Oregon, USA.

ANALÝZA MATERIÁLOVÝCH TOKŮ Z LINKY PRO RECYKLACI SOLÁRNÍCH PANELŮ

Eliška Bradová, Ing. Václav Durďák, Ph.D.
Ústav chemie ochrany prostředí, e-mail: bradovae@vscht.cz

Klíčová slova: recyklace; fotovoltaika; kritické suroviny; udržitelnost; cenné kovy

Úvod

Množství instalovaných solárních panelů v České republice prudce narůstá. I přes nízkou environmentální zátěž spojenou se získáváním energie ze slunečního záření pomocí solárních panelů je nutné brát v úvahu jejich omezenou životnost, která činí v průměru asi 20-30 let [1]. Právě s omezenou životností solárních panelů je úzce spjat vznik odpadů. Optimální koncovkou je v rámci udržitelnosti přirozeně recyklace, která s sebou však přináší řadu výzev.

Některé materiály používané při výrobě solárních panelů, jako jsou například sklo a plasty, lze považovat za ekonomicky méně zajímavé, ty ale tvoří většinu hmotnosti solárních panelů. Stěžejním úkolem v rámci recyklace je jejich separace od cenných materiálů a surovin, které jsou Evropskou komisí chápány jako kritické.

V momentální fázi výzkumu je řešeno materiálové zastoupení pěti frakcí vystupujících z prototypu třídicí linky založené na mechanicko-fyzikálních procesech. Klíčovou součást představuje jejich prvková analýza a identifikace obsažených plastů. Prvková analýza bude zásadní pro výběr frakcí vhodných pro následné získávání hodnotných kovů, především stříbra, které má vysokou ekonomickou hodnotu a výborné uplatnění na trhu se sekundárními surovinami [2]. Ze surovin řazených Evropskou komisí mezi kritické nelze v kontextu solárních panelů zanedbat křemík.

Analýza plastů hraje významnou roli z důvodu jejich následného zpracování, kterým je v současné době nejčastěji pyrolýza [3]. Co se týče skelných frakcí, ty momentálně nalézají uplatnění především ve stavebnictví [2], po odstranění zbytkových plastů by však potenciálně sklo mohlo být znovu využíváno i pro aplikaci ve fotovoltaice [3]. Proto na analytickou část výzkumu v budoucnu naváže fáze optimalizace technologických řešení pro získávání surovin a zpracování materiálů.

Množství odpadních solárních panelů se v příštích letech v České republice očekává až na tisíce tun [4]. Vzhledem k povaze materiálů, z nichž jsou solární panely vyráběny, poroste s počtem dosloužených panelů také smysluplnost a význam jejich recyklace. Efektivní recyklace solárních panelů a neustálá optimalizace procesů představují klíčový krok směrem k udržitelnosti a ochraně životního prostředí. To umožní plně využívat potenciál sluneční energie s minimálním dopadem na planetu.

Použité metody

Pro zjištění přibližného prvkového zastoupení materiálových toků byla využita XRF spektrometrie, konkrétně na mobilním energiově disperzním spektrometru firmy Elvatech s automatickou identifikací prvků a kvantifikací jejich zastoupení na základě porovnání ploch píků.

Přítomné plasty byly identifikovány pomocí FTIR spektrometrie, konkrétně pomocí přístroje firmy ThermoFisher. Analýza proběhla na základě porovnání získaných spekter se spektry knihovny.

Správnost identifikace plastů byla ověřena pomocí mobilního NIR spektrometru firmy Viavi Solutions opět porovnáním získaných spekter se spektry knihovny.

V rámci analytické části bude následovat například přesná kvantifikace obsažených hodnotných kovů ve frakcích pomocí mineralizace a nečistot ve skelných frakcí pomocí rozplavování a pyrolýzy.

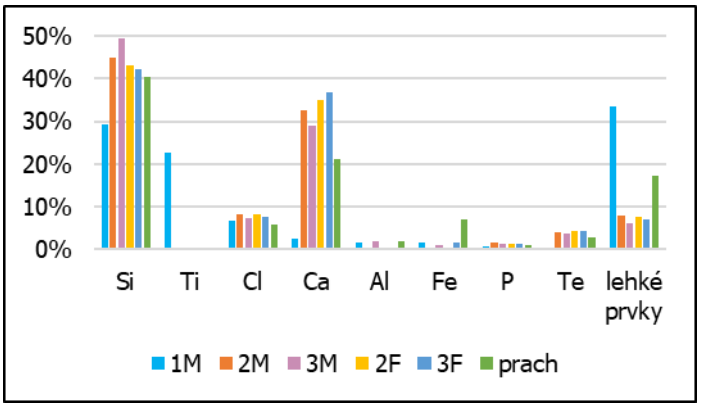
Výsledky

Charakteristika analyzovaných frakcí vystupujících z třídicí linky je uvedena v Tabulce 1. Obsažené plasty byly identifikovány jako polyethylentereftalát a polyethylenvinylacetát. Testovány byly částice z nadsítné plastové frakce 1M, jelikož v této frakci lze od sebe jednotlivé plasty odlišit a pomocí skalpelu je ze sendvičové struktury tvořící panel separovat.

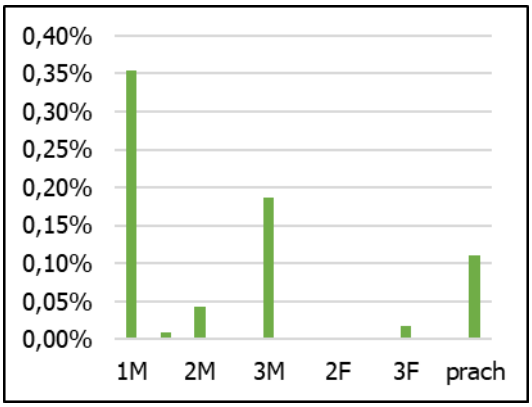
Podrobné prvkové zastoupení naměřené u jednotlivých frakcí ukazuje Obr. 1, zvláštní pozornost pak byla věnována obsahu stříbra (viz Obr. 2).

Tabulka 1: Charakteristika analyzovaných frakcí vystupujících z třídicí linky

Frakce		Popis materiálu
Plastové frakce	1M	Nadsítná frakce s částicemi o velikosti > 1 mm. Obsahuje převážně plasty a solární články, dále se ve směsi nacházejí zbytky skla nalepeného na některých kouscích plastů a zbytky drátů (vodičů).
Plastové frakce	2M	Jemná drť skla, plastů a kovů s částicemi o velikosti 0,5-1 mm.
	3M	Jemná drť skla, plastů a kovů s částicemi o velikosti < 0,5 mm.
Skelné frakce	2F	Jemná drť s převahou skla a v menší míře zbytky plastů s částicemi o velikosti 1-5 mm.
	3F	Jemná drť s převahou skla a zbytky plastů s částicemi o velikosti < 1 mm.
Ostatní	Prach z odprašování	Velmi jemný šedý prach.



Obr. 1: Graf prvkového zastoupení frakcí



Obr. 2: Graf obsahu stříbra ve frakcích

Závěry a diskuse

Pozitivním zjištěním byla v rámci analýzy obsažených plastů absence halogenovaných sloučenin, což umožní potenciálně využít pyrolýzu k jejich zpracování, ať už k oddělování plastů od křemíku, či ke konečnému energetickému využití.

Nejvyšší obsah křemíku pro možné budoucí získávání obsahují z analyzovaných materiálových toků plastové frakce, v nichž není křemík pevně vázán v matrici, jako v případě skelných frakcí.

Vysoké množství titanu obsaženého ve frakci 1M bude vyžadovat další ověření, jelikož jeho detekované množství neodpovídá množství běžně využívanému při výrobě solárních panelů. Pokud by se jeho vysoký obsah potvrdil, následovalo by hledání možných technik jeho získávání a jejich testování, jelikož se jedná vedle křemíku o další surovinu řazenou Evropskou komisí mezi kritické.

Jako materiálové toky vhodné k regeneraci stříbra byly vytipovány plastové frakce 1M, 3M a dále prach z odprašování. Obsažené množství stříbra bude přesně kvantifikováno v dalších krocích analýzy.

Literatura

1. Divya A., Adish T., Kaustubh P.and Zade P. S. (2023): Review on recycling of solar modules/panels. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online], 253, 112151. ISSN 0927-0248. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2022.112151.
2. Deng R., Zhuo Y. and Shen Y. (2022): Recent progress in silicon photovoltaic module recycling processes. *Resources, Conservation and Recycling* [online], 187, 106612. ISSN 0921-3449. Dostupné z: doi:10.1016/j.resconrec.2022.106612.
3. Trivedi H., Meshram A. and Gupta R. (2023): Recycling of photovoltaic modules for recovery and repurposing of materials. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online], 11(2), 109501. ISSN 2213-3437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2023.109501.
4. Ministerstvo životního prostředí. *Vybrané ukazatele odpadového hospodářství v oblasti odpadních elektrických a elektronických zařízení za rok 2021* [online]. [vid. 2023-10-28]. Dostupné z: https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/odpadni_elektronicka_zarizeni_nakladani_cr/$FILE/OODP-vybrane_ukazatele_elektrozarizeni_2021-20230420.pdf.

ANALYSIS OF GYPSUM DRYWALL RESIDUE FOR APPLICATIONS AS SOIL AMENDMENT

Bc. Andrey Bulkin, Dr. Ing. Jana Chumchalová
Department of environmental chemistry, e-mail: bulkina@vscht.cz

Key words: building materials; gypsum drywall; toxicity; recycling; legislature study

Introduction

Gypsum drywall is a common building material that is used in construction of residential and public spaces. The simplicity of its construction and the low cost of raw materials allow its production in great quantities with a potential for further expansion. In recent years, it has gained attention and popularity in markets of construction materials.
However, after several decades of exploitation, many buildings containing this material have deteriorated, are left out of service, demolished, or require extensive repairs including complete replacement of drywall desk. All those activities generate a significant amount of drywall waste.
Currently, the main way of handling drywall waste is the creation of large waste landfills, where it is left for long-term storage. This solution comes with some significant disadvantages. Like occupation of huge squares of valuable land and production of toxic SO_2 and H_2S gases as result of microbial activity. Latter often cause complains about irritating smell, like in Mydlovary village [1] and even lead to fatal incident in Japan in 1999 [2]. This demonstrated the need to invest additional effort and resources into prevention of emergent ecological and health hazards associated with its deposition.
To address the challenges posed by the deposition of drywall waste, many states and commercial entities have begun investigating its properties, in hopes of finding an economically profitable way to recycle its key components in various types of industries. This study concentrates on agricultural use.
The latter had caught attention as an interesting case study of utilisation of waste materials in agricultural food production. As this sphere of human activity is especially vulnerable to any disruptions that can lead to severe consequences if handled without proper care and caution.
Aim of this work: Conduct studies on properties of gypsum drywall waste and evaluate its potential for application as fertiliser in agriculture.

Used materials and methods

Two samples of drywall residue where received, they were distinguished on quality of processing and homogenisation. Sample 1 represents highly homogenised fraction of white drywall plates. Sample 2 represents mix of different drywall plate types, with low homogeneity and unfiltered bits of gypsum.
Test of semi-chronic toxicity on mustard seeds (*Sinapis alba)* according to CSN EN ISO 7346-1. Their toxic effects were measured by comparing root length of the seeds to a reference group. From resulting data, the concentration responsible for 50% growth inhibition (IC 50) was calculated using GraphPad Prism software. Analysis of chemical composition of each sample was conducted using XRF spectrometer AXIOS. Measurement of total, organic and inorganic carbon was done according to CSN EN 13137 utilising method of gradual combustion in multiphase carbon analyser RC 612. Additional analysis of total carbon, nitrogen, sulphur, and hydrogen concentrations were done using Elementar Vario CHNS analyser. Measurement of samples microbial contamination according to AHEM 1/2007.

Results

Semi-chronic toxicity test of diluted sample solutions was conducted on mustard seeds. The resulting concentrations were 77 $ml \cdot L^{-1}$ and 86 $ml \cdot L^{-1}$ for sample 1 and 2 respectively. Directive 94/2016 Coll. for the assessment of hazardous waste properties prescribes this limit to be less than 10 $ml \cdot l^{-1}$ to assign the "Ecologically toxic" (HP 14) status.
Results of XRF analysis are displayed at Tab. 1. Table presents only elements that where above limit of detection (LOD) any other elements are treated as absent. Nondetectable mass was recalculated into cellulose.
Results of organic carbon measurement are displayed at Tab. 2. They are required for assessing level of biochemical stability of a waste material.

Measurement of microbial composition revealed that both samples contain less than 5 CFU/g (Colony forming units) of *E. coli* and *Enterococcus* sp. Concentrations of mentioned bacteria are required for assessment of biological safety of material. As those species are often associated with faecal contamination and present health hazards.

Table 1: Elements detected in both samples according to XRF

Element		$C_6H_{10}O_5$	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Sample 1	W (mg/kg)	898590 -	1470 ±100	1370 ±100	3870 ±200	4900 ±200	80 ±30	31500 ±500	890 ±90
Sample 2		871900 -	1650 ±100	1310 ±100	2870 ±200	4200 ±200	70 ±20	47010 ±700	1100 ±100
Element		**K**	**Ca**	**Ti**	**Mn**	**Fe**	**Cu**	**Zn**	**Sr**
Sample 1	W (mg/kg)	260 ±50	56020 ±700	230 ±50	30 ±20	600 ±70	40 ±20	30 ±20	110 ±30
Sample 2		330 ±50	68740 ±800	220 ±40	30 ±20	440 ±60	30 ±20	20 ±10	80 ±30

Table 2: Mass share of TOC in samples

Sample	TOC_{400}	ROC_{600}	TIC_{900}	TC
	w [mg/kg]			
Mean 1	300790±1446	12460±1690	3050±90	315300±15780
Mean 2	241080±1840	13000±1310	3120±230	250000±1940

Conclusions and discussion

Sinapis alba test: According to limits prescribed by Directive 94/2016 Coll. samples cannot be considered ecologically toxic.
XRF chemical composition analysis: No toxic metals like Pb, Cr, Cd, Ni, or Hg were found in detectable concentrations. Significant concentration of Ca and S are present in line with expectations.
Total organic carbon concentration and microbial counts: The amount of total organic carbon exceeded the 3% limit defined by Directive 294/2005 Coll. and was approximately equal to 30 % of the total mass. Samples meet the requirements for concentrations of enterococci and *E. coli* prescribed by AHEM 1/2008 guidelines. Materials fulfil category 1 safety requirements for application as fertiliser.
Material fulfils several safety requirements but fails at exceeding total organic carbon concentration. It cannot be applied directly and requires additional processing to meet the requirements. Other ways to process this material are being investigated.

Literatura

1. Chumchalová J., Remelgas S., Skoblia S., Kubal M., Ciahotný K., Škarohlid R., Martinec M. (2019): Health risk from exposure to hydrogen sulphide generated by reclamation activities in the Mydlovary area. Paliva 11(1):20-25.
2. Asakura H. (2015): Sulphate and organic matter concentration in relation to hydrogen sulphide generation at inert solid waste landfill site – Limit value for gypsum. Waste management 43:328-334.

ENVIRONMENTÁLNE HODNOTENIE STAVEBNÝCH MATERIÁLOV A ODPADOV POMOCOU KONTAKTNÝCH TESTOV

Bc. Magdaléna Dibdiaková, Mgr. Klára Anna Mocová, Ph.D.
Ústav chemie ochrany prostředí, e-mail: dibdiakm@vscht.cz

Kľúčové slová: ekotoxikológia; stavebný odpad; *Hordeum vulgare;* chlorofyl; DHA

Úvod

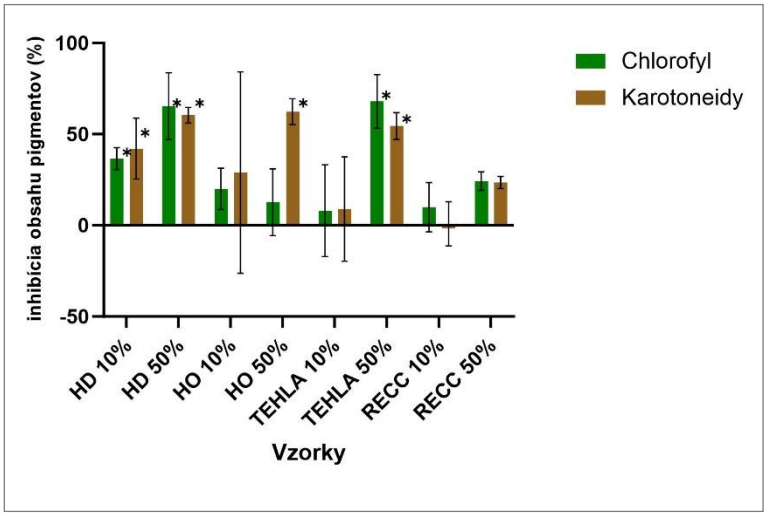
Interakcia medzi stavebným materiálom a životným prostredím prebieha počas celého jeho životného cyklu. Od vyťaženia surovín a spracovanie, kde sa napríklad do prostredia uvoľňujú skleníkové plyny, až po jeho demoláciu, kde následne môže skončiť na skládke. Stavebný odpad so sebou nesie ekotoxikologické riziká, keďže sa skladá z rôznych prvkov, ktoré sa môžu rozličnými spôsobmi uvoľňovať do prostredia [1]. Testy toxicity na *Hordeum vulgare* ukazujú vplyv jednotlivých stavebných materiálov na klíčivosť a rastový výkon rastliny. To môže pomôcť pri správnom výbere materiálov, optimalizácii ich využitia, alebo určení ich možného využitia po recyklácii.

Použité metódy

Naklíčené semená *Hordeum vulgare* (AROS-Czech Republic) sa nasadili do sklenených skúmaviek so vzorkami. Vzorky (UCEEB ČVUT v Prahe): dusaná hlina (HD), hlinená omietka (HO), tehla a betón s obsahom tehelného recyklátu (RECC) o koncentráciách 10 % a 50 % s kontrolnou zeminou LUFA 2.4 (Lufa Speyer, Nemecko), 5 replík. Rastliny boli umiestnené do rastovej komory na 21 dní za stabilných klimatických podmienok [2]. Po ukončení testu prebehla analýza koreňa (softvér WinRhizo 2019a), dĺžky výhonku, sušiny, obsahu pigmentov (spektrofotometer Shimadzu UV-1800, Japonsko), DHA a UA [3].
Typ analýzy: Dunettov test pre porovnanie vzoriek s kontrolou (GraphPad Prism 10.1.0).

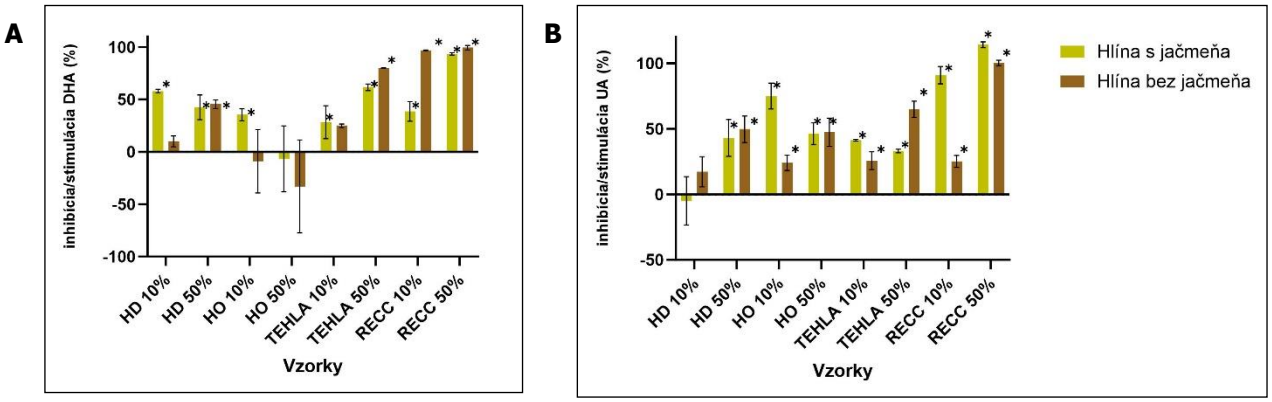
Výsledky

Analýza nadzemnej časti preukázala inhibíciu chlorofylu a karotenoidov primárne u 50 % koncentráciách, najmä u vzoriek Tehly a HD, ktorá mala výraznú inhibíciu aj u 10 % koncentráciách oproti ostatným vzorkám voči kontrolnej pôde (Obr. 1). Najmenší efekt bol pozorovaný pri vzorkách HO a RECC, kde ani pri 50 % koncentrácii nedošlo k inhibícii ako u ostatných, s výnimkou karotenoidov u HO.

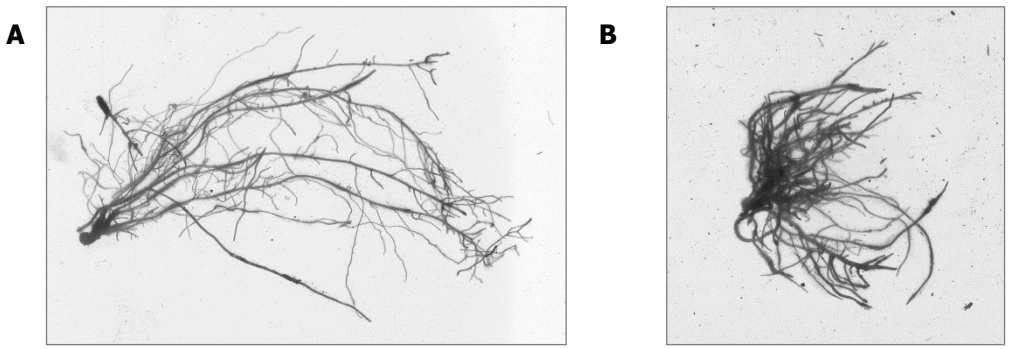


Obr. 1: Hodnoty inhibície pigmentov *Hordeum vulgare* (±SD) pre jednotlivé koncentrácie vzoriek;
* štatisticky významné rozdiely medzi vzorkami a kontrolou (α = 0,05)

Analýza enzýmovej aktivity dehydrogenázy (DHA) u vzoriek HO preukázala stimuláciu enzýmov, okrem 10 % koncentrácie vzorky pôdy s jačmeňom. Ureázová aktivita (UA) u vzoriek HD bola najbližšie kontrolnej pôde. Inhibičné účinky pri UA boli výraznejšie ako pri DHA (Obr. 2).



Obr. 2: Hodnoty inhibície/stimulácie DHA (viď A) a UA (viď B) (±SD) pre jednotlivé koncentrácie vzoriek, * štatisticky významné rozdiely medzi vzorkami a kontrolou (α = 0,05)



Obr. 3: Skeny koreňov s WinRhiza; koreň kontrolnej pôdy (viď A); koreň vzorky betónu (RECC) (viď B)

Záver a diskusia

Výsledky analýzy indikujú rozdielne účinky medzi jednotlivými vzorkami stavebného materiálu a taktiež rozdiely ekotoxicity na fyziologické reakcie. Vzorky REEC ukázali malé odchýlky u obsahu pigmentov v porovnaní s kontrolnou pôdou, ale u analýzy DHA bola naopak inhibícia spomedzi vzoriek najvyššia. Analýza koreňa rovnako preukázala najmenej kvalitný koreň pre tieto paralelky (priemerný priemer koreňa u 50 % koncentrácie 0,61 mm ±0,10 mm; kontrola 0,38 mm ±0,02 mm) (Obr. 3B). Zmena priemeru koreňa môže byť reakciou na zmenu koncentrácii niektorých rozpustených látok [4], takže sa pravdepodobne jedná o pôdu chudobnejšiu na živiny. Rovnako mali 50 % koncentrácie RECC vysoko alkalické pH (≅ 9,1), čo spôsobuje fyziologické poškodenie mikroorganizmov [5]. Stimulačné účinky alebo najmenej odlišné účinky od kontrolnej pôdy vzhľadom na analýzu rôznych fyziologických reakcií preukázali vzorky HO.

Všetky vzorky umožnili klíčenie aj rast, čo naznačuje, že sa nejedná o materiály, ktoré by vykazovali významnú ekotoxicitu voči *Hordeum vulgare*. Výsledky testov naznačujú aj to, že skúmané materiály je možné bezpečne použiť aj v iných prostrediach než pôvodne určených. Rovnako možno využiť aj preukázanú zvýšenú inhibíciu fyziologických reakcií tam, kde je to žiaduce.

Literatúra:

1. Kobětičová K., Černý R. (2017): Ecotoxicology of building materials: A critical review of recent studies, Journal of Cleaner Production, 165, p. 500-508.
2. Mocová K. A., Petrová Š., Pohořelý M., Martinec M., Tourinho S. P. (2021): Biochar reduces the toxicity of silver to barley (Hordeum vulgare) and springtails (Folsomia candida) in a natural soil, Environmental Science and Pollution Research, 29, p. 37435–37444.
3. Schinner F., Ohlinger R., Kandeler E., Margesin R. (1947): Methods in Soil Biology, Heidelberg, Berlin.
4. Zobel R. W., Kinnraide T. B., Baligar V. C. (2007): Fine root diameter can change in response to changes in nutrient concentrations, Plant and Soil, 297, p. 243-254.
5. Yue, X., Liu H., a ost., 2023, „Reactive and microbial inhibitory mechanisms depicting the panoramic view of pH stress effect on common biological nitrification", Water Research, 231, 119660.

VLIV PŘÍDAVKU ŽIVIN DO VÝLUHŮ NA BIODOSTUPNOST PRVKŮ A EKOTOXICITU

Hana Moravcová, Mgr. Klára Anna Mocová, Ph.D.
Ústav chemie ochrany prostředí, e-mail: moravcov@vscht.cz

Klíčová slova: výluh; přídavek; živiny; okřehek; inhibice

Úvod

Obecné požadavky při testování toxicity vodných výluhů podmiňují obohacení živnými solemi [1]. Tato práce se zabývá porovnáváním sledovaných parametrů ve vodných výluzích upravených dle normovaných postupů přídavkem živin a za předpokladu jejich absence.

Použité metody

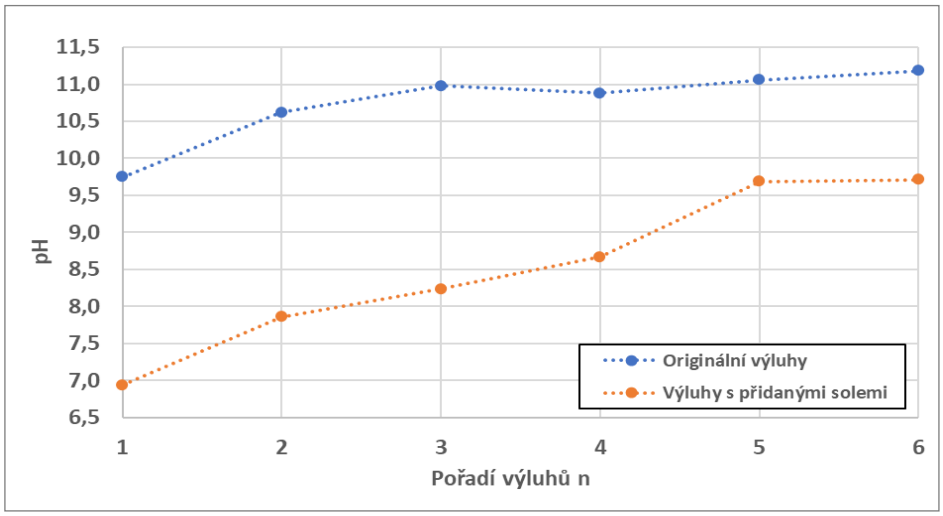
Vzorek monolitu vysokohodnotného betonu (HPC) byl podroben horizontální dynamické zkoušce vyluhováním z povrchu [2]. Výluhy byly odebírány postupně v šesti krocích během 16dennního období loužení (viz Tab. 1). Po filtraci přes filtrační papír se záchytem částic o velikosti 3-5 µm byla změřena měrná elektrická vodivost a pH. Výluh byl rozdělen na dvě části, původní a obohacenou živnými solemi. Obohacení solemi bylo provedeno přidáním stejných živin a ve stejné koncentraci jako v kontrole v souladu s obvyklými postupy [3]. Následně byla hodnocena ekotoxicita výluhů pomocí zkoušky inhibice růstu okřehku (*Lemna minor*) [4] v koncentrační řadě 0, 10, 50, 80, 100 % vzorku. Sledovanými parametry byly změna celkové plochy porostlé stélkami a koncentrace chlorofylu.

Tabulka 1: Přehled jednotlivých kroků loužení

Pořadí n	Označení výluhů		Doba loužení
	Originální	Se solemi	
1	V1	V1+S	6 h
2	V2	V2+S	18 h
3	V3	V3+S	1 d 6 h
4	V4	V4+S	1 d 18 h
5	V5	V5+S	5 d
6	V6	V6+S	7d

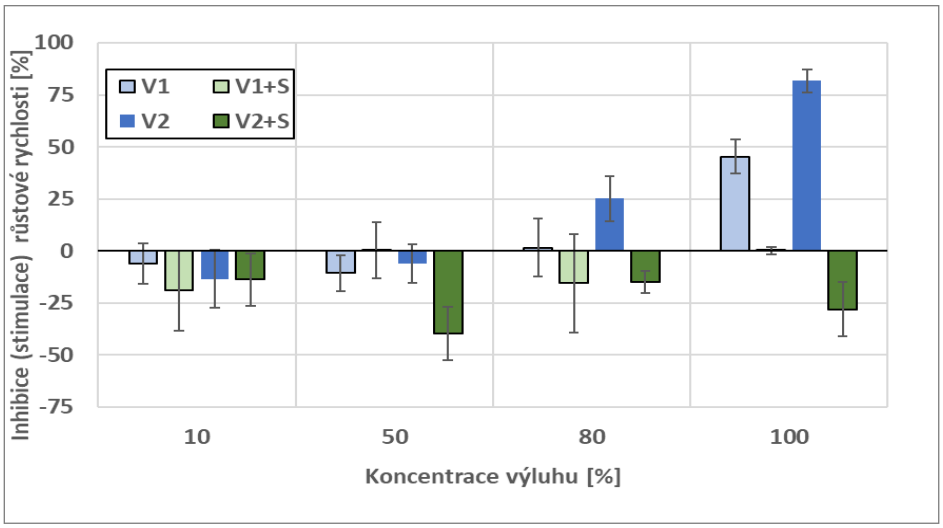
Výsledky

Na Obr. 1 jsou prezentovány změny pH výluhů z kroků loužení 1-6 při přídavku živných solí k originálnímu výluhu.

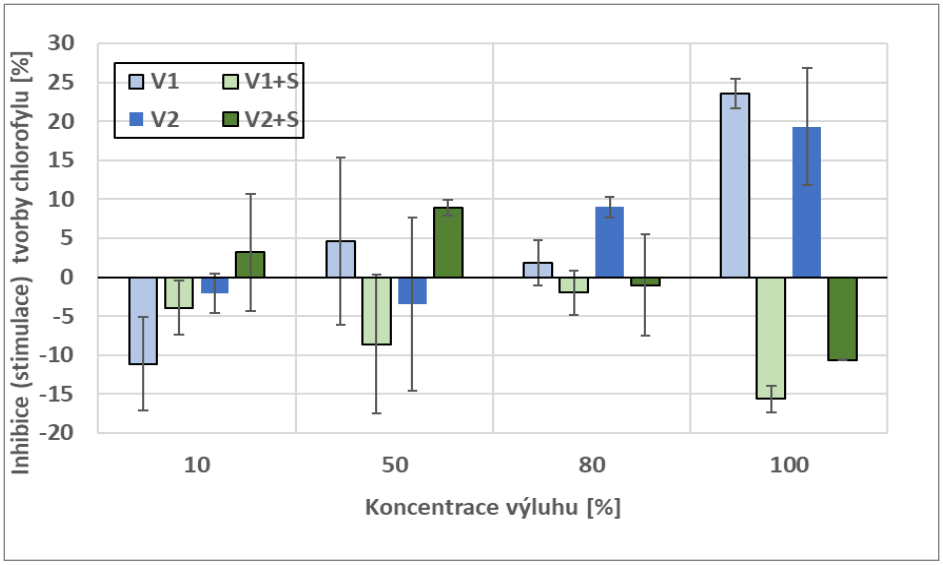


Obr. 1: Porovnání pH originálních výluhů a výluhů s přídavkem solí

Na Obr. 2. a Obr. 3. je hodnocení ekotoxicity pomocí okřehkového testu na výluzích V1, V2 (včetně přídavku solí).
Na Obr. 2 a Obr. 3 je hodnocení ekotoxicity pomocí okřehkového testu na výluzích V1, V2 (včetně přídavku solí).



Obr. 2: Porovnání inhibice (stimulace) růstové rychlosti okřehku ve výluzích V1, V2 a V1+S, V2+S v jednotlivých koncentracích (záporné hodnoty označují stimulaci oproti kontrole)



Obr. 3: Porovnání inhibice (stimulace) tvorby chlorofylu ve výluzích V1, V2 a V1+S, V2+S v jednotlivých koncentracích (záporné hodnoty označují stimulaci oproti kontrole)

Závěry a diskuse

Přídavkem živných solí k originálnímu výluhu se změní jeho pH (viz Obr. 1) a tím i podmínky pro růst okřehku. Ve všech případech přídavek živin snížil inhibiční účinky originálních výluhů (viz Obr. 2 a viz Obr. 3). Dalším krokem bude podrobná chemická analýza a objasnění, zda je vyšší míra inhibice v originálních výluzích způsobena právě nepřítomností živných solí nebo vylouhováním nepříznivých látek ze vzorku.

Literatura

1. Věstník Ministerstva životního prostředí ČR, částka 6, 2003, ISSN 0862-9013.
2. ČSN P CEN/TS 16637-2 (728013): Stavební výrobky – Posuzování uvolňování nebezpečných látek - Část 2: Horizontální dynamická zkouška vyluhováním z povrchu. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2015. 52 p.
3. Vyhláška č.273/2021 Sb., Vyhláška o podrobnostech nakládání s odpady. In: Sbírka zákonů. 23. 7. 2021. ISSN 1211-1244.
4. ČSN EN ISO 20079: Jakost vod – Stanovení toxických účinků složek vody a odpadní vody na okřehek (Lemna minor) – Zkouška inhibice růstu okřehku. Praha: Český normalizační institut, 2007. 28 p.

ANALÝZA ENVIRONMENTÁLNÍCH DOPADŮ ENERGETICKÝCH MIXŮ METODOU LCA

Iveta Hrdá, prof. Ing. Vladimír Kočí, Ph.D., MBA
Ústav udržitelnosti a produktové ekologie, e-mail: hrdai@vscht.cz

Klíčová slova: CO_2; elektrická energie; energetický mix; environmentální dopady; LCA

Úvod

Energetika a její dopady na životní prostředí jsou v současnosti významným tématem ve spojitosti se změnou klimatu a závazkem Evropské unie k dosažení uhlíkové neutrality do roku 2050 [1]. Výroba elektrické energie spalováním fosilních paliv uvolňuje do ovzduší významné množství oxidu uhličitého [2]. Cílem této práce je zjištění, jakých změn je nutno dosáhnout v energetickém mixu ČR pro snížení uhlíkové stopy, zdali predikované složení v rozmezí let 2025 až 2040 povede k dosažení uhlíkové neutrality, a také složení energetického mixu vedoucího k efektivní redukci emisí CO_2 již do roku 2030.

Použité metody

Metoda Life Cycle Assessment (LCA) umožňuje komplexní analýzu environmentálních dopadů životního cyklu produktu, technologie či jiné lidské činnosti. Hodnocení probíhá na základě posouzení dopadů spojených se získáváním vstupních surovin, transportem, užitím produktu a jeho následnou likvidací [3].

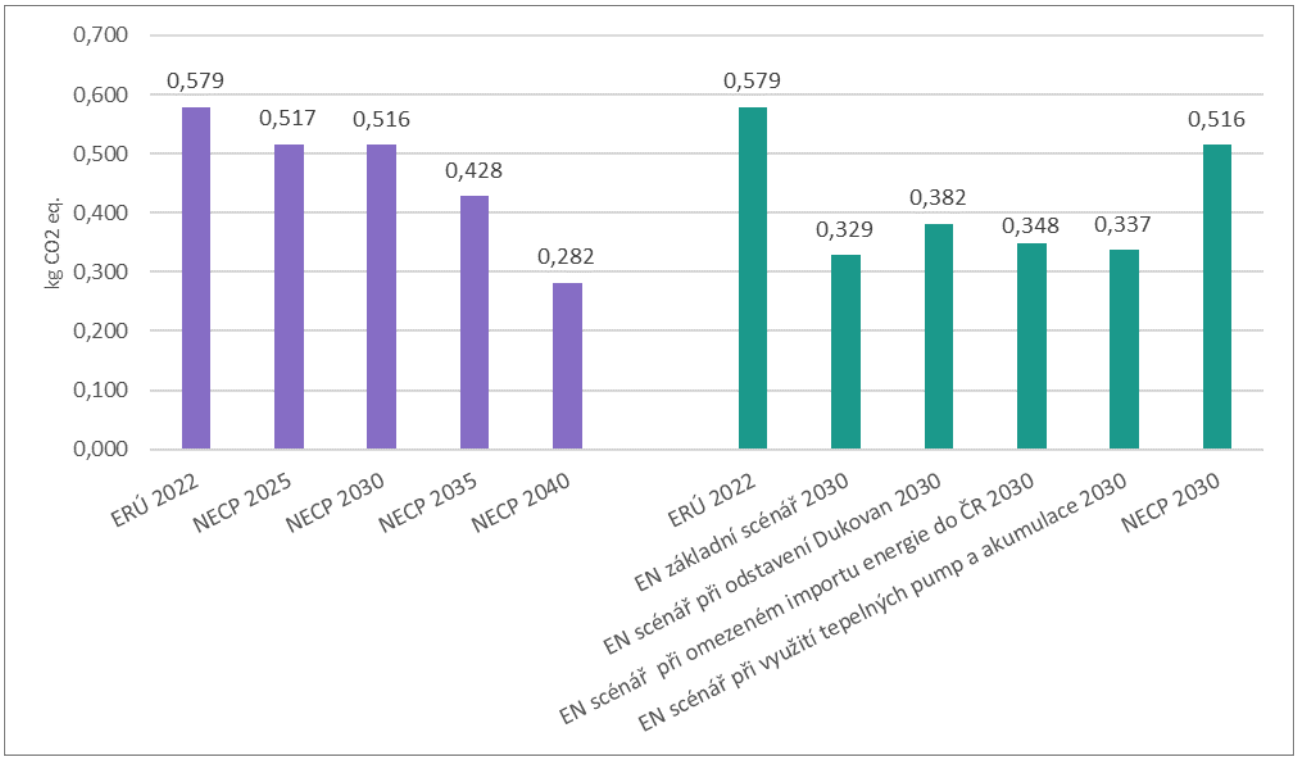
Výsledky

Na základě podkladů Vnitrostátního energetického plánu České republiky v oblasti energetiky a klimatu (NECP) [4], konzultační společnosti Energynautics (EN) [5] a Energetického regulačního úřadu (ERÚ) [6] byla vypočtena složení energetických mixů pro predikce budoucího vývoje a rok 2022 (viz Tab. 1).

Tabulka 1: Složení energetického mixu pro rok 2022 a budoucí scénáře

	Složení energetického mixu [%]								
Zdroj energie	**ERÚ 2022**	**NECP 2025**	**EN základní scénář 2030**	**EN scénář při odstavení Dukovan 2030**	**EN scénář při omezeném importu energie do ČR 2030**	**EN scénář při využití tepelných pump a akumulace 2030**	**NECP 2030**	**NECP 2035**	**NECP 2040**
Bioplyn	3,13	3,57	5,14	10,39	4,82	5,09	3,61	4,01	4,48
Biomasa	3,34	3,81	5,14	10,39	4,82	5,09	3,85	4,28	4,78
Uhelné plyny	1,13	0,98	0,00	0,00	0,00	0,00	0,99	0,79	0,43
Černé uhlí	2,90	2,53	4,46	5,01	5,13	4,35	2,54	2,04	1,12
Těžký topný olej	0,04	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,10	0,10
Vodní energie	2,51	2,86	2,90	2,72	4,05	2,55	2,89	3,21	3,59
Hnědé uhlí	41,08	35,84	15,27	17,11	15,37	15,95	35,93	28,87	15,77
Zemní plyn	4,84	4,75	14,50	16,39	16,56	14,87	4,30	4,20	10,25
Jaderná energie	37,15	37,68	38,15	22,43	35,75	37,86	37,88	44,17	53,14
Fotovoltaika	2,75	3,14	7,79	8,37	7,29	7,66	3,17	3,53	3,94
Větrná energie	0,77	0,88	6,64	7,19	6,21	6,57	0,88	0,98	1,10
Energie z odpadu	0,37	3,85	0,00	0,00	0,00	0,00	3,87	3,81	1,31

V následujícím grafu (viz Obr. 1) jsou zobrazeny výsledky kategorie dopadu klimatická změna, jež byla vypočtena za pomoci programu LCA for experts (GaBi). Hodnota uhlíkové stopy energetického mixu je vyjádřena v kg CO_2 ekvivalentu vztaženého na životní cyklus 1 kWh elektrické energie.



Obr. 1: Uhlíkové stopy energetických mixů vztažené na 1 kWh elektrické energie

Závěry a diskuse

Metodou LCA jsou porovnávány uhlíkové stopy energetických mixů možných budoucích scénářů s uplynulým rokem 2022. Veškeré analyzované predikce vykazují pokles emisí oxidu uhličitého uvolněného do životního prostředí. Ačkoliv je nejvyšší úbytek dosažen scénářem *NECP 2040* v rámci dlouhodobé predikce pro rozmezí let 2025 až 2040, tak klesající trend způsobený nahrazením velké části podílu hnědého uhlí jadernou energií není dostatečný pro dosažení uhlíkové neutrality do roku 2050. Nejnižších hodnot kg CO_2 ekvivalentu pro rok 2030 dosahuje prognóza *EN základní scénář 2030*, kde dochází ke snížení podílu hnědého uhlí ve složení energetického mixu za současného navýšení spotřeby zemního plynu, fotovoltaické a větrné energie. Na základě těchto výsledků lze předpokládat, že postupné snížení uhlíkové stopy až k dosažení uhlíkové neutrality bude spočívat primárně v redukci uhelných zdrojů za nárůstu podílů zemního plynu, jaderné, solární a větrné energie.

Literatura

1. Evropská komise. „Fit for 55": plnění klimatického cíle EU pro rok 2030 na cestě ke klimatické neutralitě. [online]. 2021 [cit. 2023-11-19], s. 1. Dostupné z: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:52021DC0550&from=CS.
2. PETER, S. C. Reduction of CO2 to Chemicals and Fuels: A Solution to Global Warming and Energy Crisis. *ACS Energy Letters* [online]. 2018 [cit. 2023-11-18], s. 1557–1561. Dostupné z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenergylett.8b00878.
3. KOČÍ, V. Environmentální dopady: Posuzování životního cyklu. 1st ed. Praha, 2013. 131 s. ISBN ISBN 978-80-7080-858-0.
4. Česká republika. Návrh vnitrostátního plánu České republiky v oblasti energetiky a klimatu. [online]. 2018 [cit. 2023-11-20]. Dostupné z: https://www.mpo.cz/assets/cz/energetika/strategicke-a-koncepcni-dokumenty/2019/2/Navrh-vnitrostaniho-planu-CR-v-oblasti-energetiky-a-klimatu.docx.
5. SCHIERHORN, P. P. Czech power grid without coal by 2030: Sensitivity Analysis. [online]. 2018 [cit. 2023-11-20]. Dostupné z: https://frankbold.org/sites/default/files/publikace/sensitivity_analysis_czech_grid_without_coal_by_2030.pdf.
6. Energetický regulační úřad. Roční zpráva o provozu elektrizační soustavy ČR pro rok 2022. [online]. 2023 [cit. 2023-11-20], s. 11. Dostupné z: https://www.eru.cz/rocni-zprava-o-provozu-elektrizacni-soustavy-cr-pro-rok-2022.

ANALÝZA MATERIÁLOVÝCH TOKŮ ODPADNÍCH MOBILNÍCH TELEFONŮ V KONTEXTU CIRKULÁRNÍ EKONOMIKY

Bc. Martina Hájková, MBA; RNDr. Miloš Polák, Ph.D.
Ústav udržitelnosti a produktové ekologie, e-mail: hajkovba@vscht.cz

Klíčová slova: elektroodpad; mobilní telefony po skončení životnosti; zpětný odběr; recyklace; dopady na životní prostředí m-OEEZ; analýza materiálových toků; cirkulární ekonomika

Úvod

S ohledem na skutečnost, že poměr evropského importu a exportu kritických surovin, tedy surovin s vysokým hospodářským významem a vysokým rizikem dodávek, existuje zjevná nerovnováha, je využití zdrojů uložených ve výrobcích, tzv. městských dolech pro budoucnost klíčové [1]. Tento článek se zaměřuje zejména na kritické suroviny, které lze potenciálně získat z odpadních mobilních telefonů, kde se kritické suroviny nacházejí ve větší koncentraci než v rudě a zároveň ve větším množství než u všech ostatních elektronických odpadů malých rozměrů [2]. Jedná o odpadní tok, který meziročně roste třikrát rychleji než komunální odpad a celkově ho lze považovat za nejrychleji rostoucí druh odpadu. V mobilních telefonech nalezneme přes 60 chemických prvků, z nichž kromě kritických surovin tvoří část také nebezpečné látky, které nepříznivě ovlivňují životní prostředí [3]. Jedním z hlavních problémů týkajících se materiálového využití odpadních mobilních telefonů je hibernace těchto zařízení v domácnosti a z toho vyplývající nízká míra sběru, jejíž roční odhad pro Českou republiku činí 3-6 % [4]. Pro možnou optimalizaci v oblasti efektivnějšího nakládání s použitými mobilními telefony je nutné přesnější pochopení současné situace materiálového toku použitých výrobků. Cílem této studie je proto přesně zhodnotit vývoj materiálových toků použitých mobilních telefonů za posledních 30 let a zhodnocení principů uplatnění cirkulární ekonomiky v této oblasti.

Použité metody

Hlavní použitá metoda byla analýza materiálových toků (Material Flow Analysis). Analýza materiálových toků je nástroj pro kvantifikaci a hodnocení hmotnostních toků či zásob látek a zboží v celém systému za určité období. Princip MFA je založen na zákonu zachování hmoty [5]. Sběr statistických dat pro vypracování MFA analýzy byl proveden vypracováním databáze obsahující přes 2000 odpadních mobilních telefonů a jejich parametrů, který byly selektovány vzorkovací metodou na sběrném místě. Dále data vychází z výsledků celorepublikového dotazníkového šetření, zpracovaného pro účel této studie, a sběrem externích dat od operátorů, kolektivního systému ASEKOL, neziskové organizace Remobil a další zdrojů jako jsou např. datové archivy, data od mezinárodních organizací, databáze atd.

Výsledky

V této části jsou prezentovány pouze výsledky statických analýz provedených na datech z vytvořené databáze. Údaje získané ze vzorkování se porovnávají s některým ze zákonů rozdělení náhodné veličiny. Pro účely MFA analýzy je nutné stanovit celkovou životnost dané kategorie mobilních telefonů, k čemuž se nejčastěji využívá Weibullovo rozdělení. Na Obr. 1 lze vidět Weibullovu hustotu pravděpodobnosti ukončení celkové životnosti mobilů. Uváděné výsledky jsou ze vzorkování mobilních telefonů na sběrném místě v roce 2023. Dále byla stanovena životnost mobilních telefonů pocházející ze ztrát a nálezů z roku 2020 za účelem stanovení rozdílu životnostních křivek. Rozdíl těchto dat obsahuje informaci o mobilních telefonech hibernujících v domácnostech.
V Tab. 1 jsou uváděny základní charakteristiky zpracovávaných dat. Ve všech kategorií si lze všimnout shody průměru roků výroby a mediánu, což poukazuje na jistou symetrii rozložení stáří telefonů kolem jejich průměru/mediánu.

Závěry a diskuse

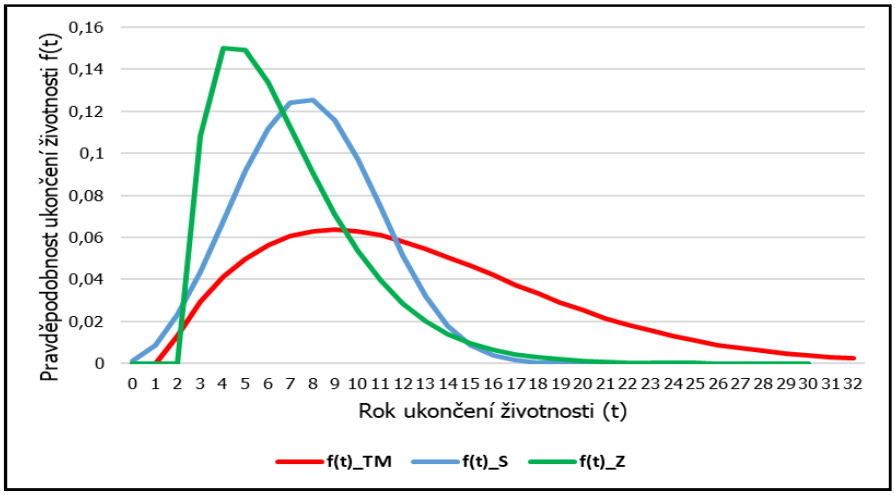
Pomocí Weibullova rozdělení byla zjištěna celková průměrná životnost následujících kategorií mobilních telefonů:

- 11,02 let – průměrná životnost tlačítkových mobilních telefonů vzorkovaných v roce 2023
- 8,30 let – průměrná životnost dotykových mobilních telefonů vzorkovaných v roce 2023
- 4,38 let – průměrná životnost všech mobilních telefonů ztracených v roce 2020

Pokud se celkové průměrné životnosti porovnají s výsledky z minulých let, tak jasně vyplývá, že mobilních telefony v domácností meziročně přibývají, tedy akumulují se v čím dál větší počtu a v důsledku toho, nemůžou být materiálově využity.

Tabulka 1: Základní charakteristiky zpracovávaných dat

	Tlačítkové mobily 2023	Smartphone 2023	Tlačítkové mobily 2020	Smartphone 2020
Rok výroby				
Průměr	2008,4	2012,4	2015,7	2015,1
Modus	2010	2011	2017	2016
Medián	2008	2012	2016	2015
Směrodatná odchylka	5,75	2,75	4,66	2,18
Rozptyl	33,05	7,55	21,59	4,74
Hmotnost [kg]				
Průměr	0,0988	0,0882	0,1546	0,1417
Kapacita baterie [mAh]				
Průměr	972,1	996,3	2773,9	2377,7
Cena [EUR]				
Průměr	92,2	63,6	178,6	188,1



Obr. 1: Weibullova hustota pravděpodobnosti f(t) ukončení celkové životnosti mobilů vzorkovaných v roce 2023 a mobilů ze ztrát a nálezů

Literatura

1. Regulation of the european parliament and of the council (2023): Framework for ensuring a secure and sustainable supply of critical raw materials, Brussels
2. Ministry of Environment, Ministry of Economy, Trade and Industry (2010): Report of the study group about recovery of the rare metal and proper processing of used small household appliances
3. Hagelüken C., Corti C., (2010): Recycling of gold from electronics: Cost-effective use through 'Design for Recycling'. Gold Bulletin, vol. 43, issue 3, s. 209-220.
4. Polák M., Drápalová L. (2012): Estimation of end of life mobile phones generation: The case study of the Czech Republic, Waste Management 32, 1583–1591.
5. Brunner P., Rechberger H.. (2004): Practical handbook of material flow analysis. Boca Raton, Florida, USA.

SPONZOŘI AKCE

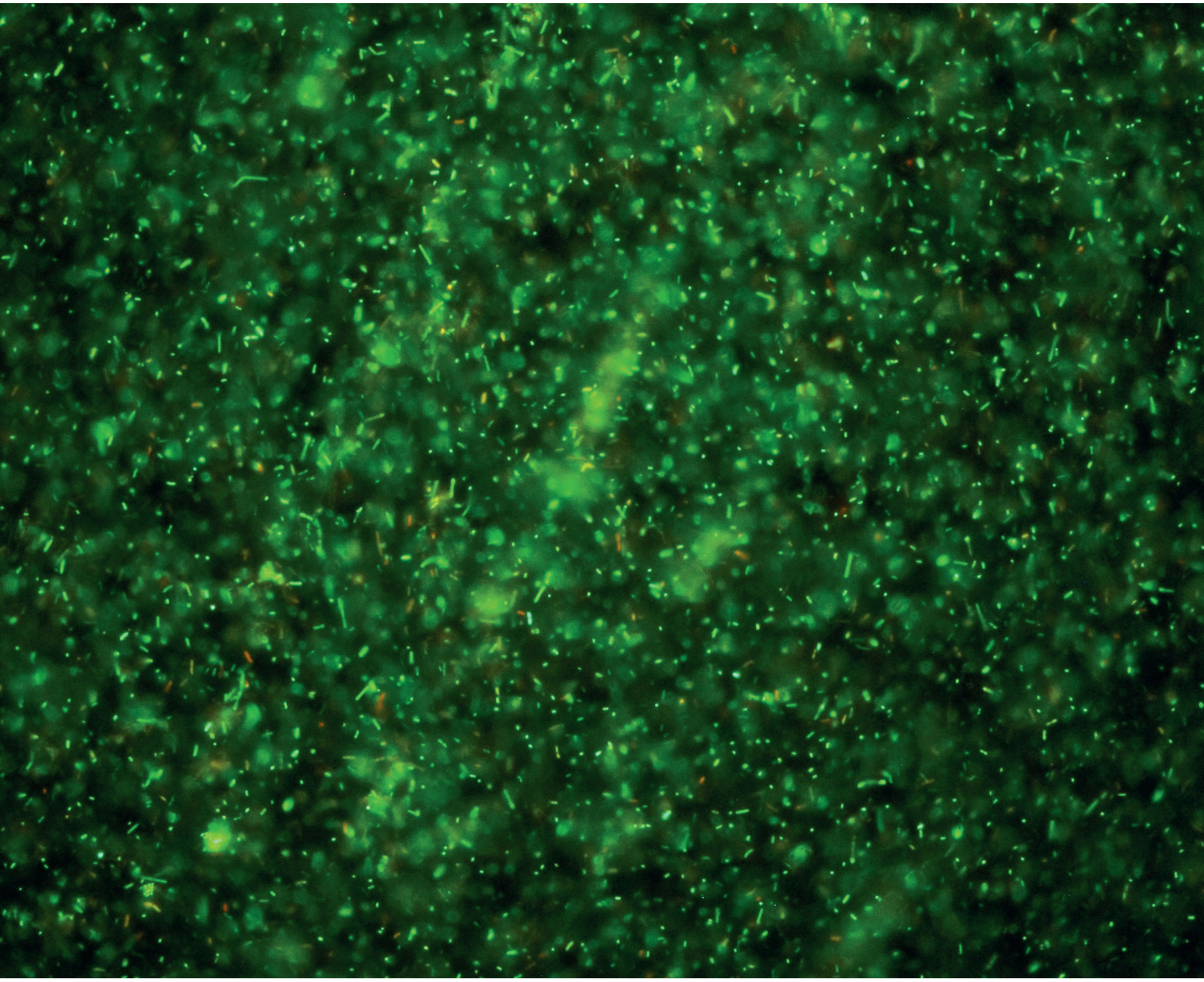
SBORNÍK PŘÍSPĚVKŮ Z SVK 2023 NA FTOP

Editoři:
doc. RNDr. Jana Říhová Ambrožová, Ph.D.
Ing. Alice Vagenknechtová, Ph.D.

Vydavatel:
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
Technická 5
166 28 Praha 6

Počet stran: 92
Vydání: první

Jedná se o elektronickou publikaci ve formátu PDF.



ISBN 978-80-7592-238-0 (pdf)
ISBN 978-80-7592-239-7 (brož.)